# Die chemische Polarisation der umkehrbaren elektrolytischen Elektrode.

---

Habilitationsschrift

zur

**Erlangung der venia legendi**

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

im März 1911

von

**Dr. D. Reichinstein,**

Diplom-Ingenieur.

Halle a. S.

Druck von Wilhelm Knapp.

1911.

# Die chemische Polarisation der umkehrbaren elektrolytischen Elektrode.

---

Habilitationsschrift

zur

**Erlangung der venia legendi**

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

(mathematisch-naturwissenschaftliche Sektion)

der

Universität Zürich

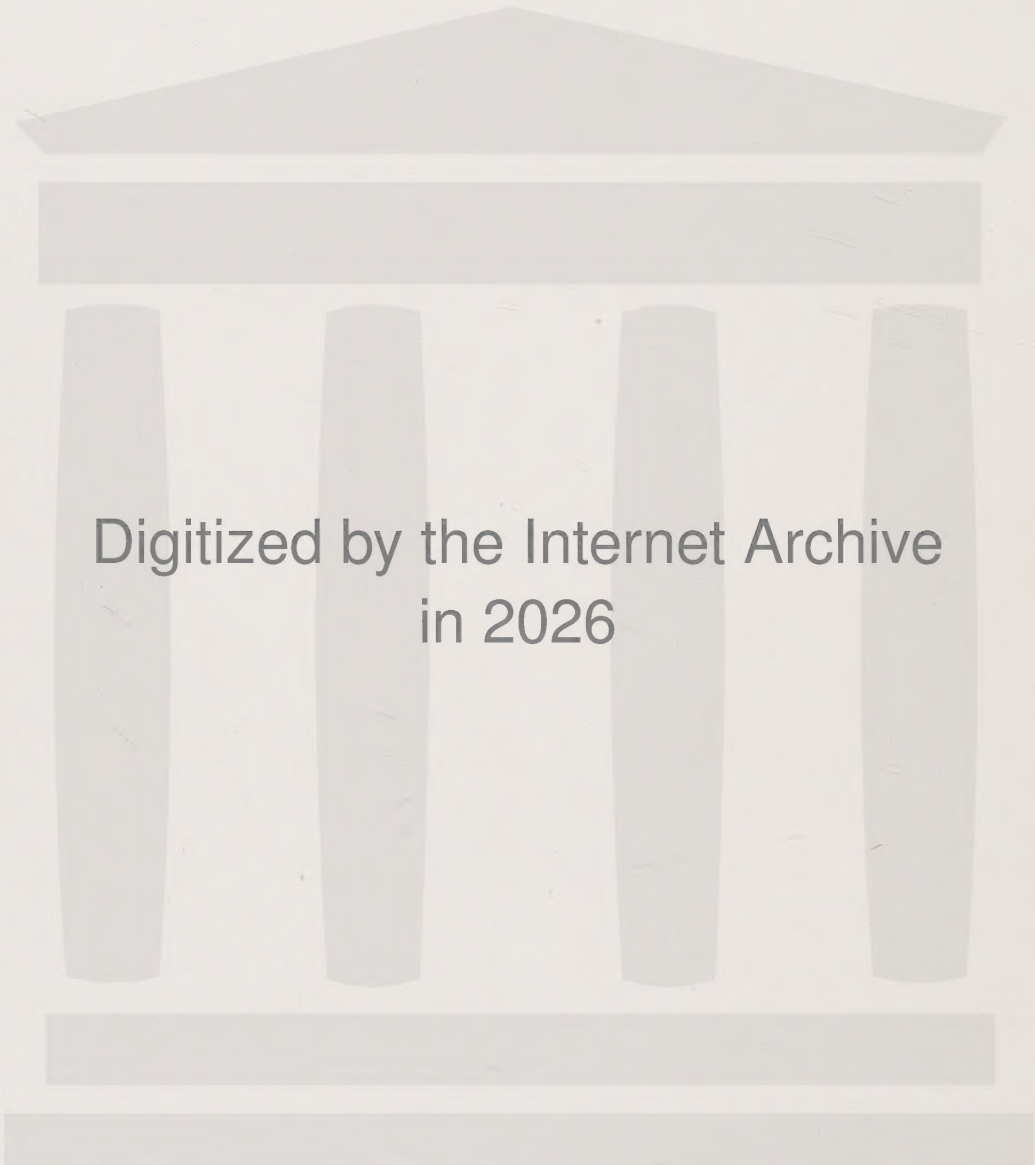
im März 1911

von

**Dr. D. Reichinstein,**
Diplom-Ingenieur.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. S.
Druck von Wilhelm Knapp.
1911.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507212_0046

## Theoretischer Teil.

### Kapitel 1.

### Die Grundhypothese.

Die Anschauung, daß die Polarisationskräfte einer sogen. umkehrbaren Elektrode, durch welche ein elektrischer Strom durchfließt, ihre Entstehung hauptsächlich den sich an der Elektrodenoberfläche abspielenden chemischen Reaktionen verdanken, und nicht etwa den durch den Strom hervorgerufenen Konzentrationsänderungen, die sich durch langsame Diffusionsvorgänge ausgleichen: — diese Anschauung gewinnt in letzter Zeit mehr und mehr an Gewicht. Die Stromdichtespannungskurven [1]) der umkehrbaren Elektroden deuten darauf hin, daß verschiedenen Elektroden Polarisationen von total verschiedener Größenordnung zukommen, was nicht der Fall sein könnte, wenn es sich um Diffusionsvorgänge handelte. Dort, wo die Polarisationen klein sind, d. h. bei sehr schnellen chemischen Reaktionen, läßt sich durch Variation der Versuchsbedingungen die Größenordnung der an der Elektrode sich abspielenden Diffusionsvorgänge feststellen [2]). Der terrassenförmige Verlauf der Stromdichtespannungskurven [1]) spricht von verschiedenen, an der gleichen Elektrode sich abspielenden chemischen Vorgängen, die aber die gleichen Endprodukte liefern. Weiter ist die Zusammensetzung des Elektrolyten [3]) [1]) von Einfluß auf die Polarisation der umkehrbaren Elektrode, und von besonderem Interesse ist der Umstand, daß die anodische Polarisation jeder umkehrbaren Elektrode mit dem Wachsen der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration des Elektrolyten fällt. Die Polarisation der umkehrbaren Elektrode läßt sich ferner durch Zusatz von Gift zum Elektrolyten erhöhen [1]). Es konnte auch gezeigt werden, daß zwischen den sogen. passiven Metallen und denjenigen, welche sich normal verhalten, kein prinzipieller Unterschied existiert. Ihre Eigenschaften unterscheiden sich nur quantitativ und nicht qualitativ. Dieser Umstand verdient besonderes Interesse, weil er erlaubt, Sackurs Rechnungen, welche zeigen, daß die Eigenschaften der passiven Metalle nicht auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt werden dürfen, ohne weiteres auf alle umkehrbaren Elektroden anzuwenden. Somit steht es fest, daß die Vorgänge, welche sich bei Stromdurchgang an umkehrbaren Elektroden abspielen, chemischer Natur sind. Ihre Geschwindigkeit kann in weiten Grenzen variieren.

Während nun Le Blanc (l. c.) den für die chemische Polarisation maßgebenden langsamen Vorgang in der Hydratation der primär gebildeten wasserfreien Ionen, also in einem Vorgange, der sich im Elektrolyten abspielte, erblickte, versuchte ich, die langsamen Reaktionen durch die Vorgänge in der Elektrode zu erklären [2]). Indem ich annehme, daß der Leser mit den dort entwickelten zwei Möglichkeiten des Verlaufes der Elektrodenvorgänge vertraut ist, will ich hier diese zwei Vorstellungen vereinigen und präzisieren. Als Vorbild sollen dazu die Versuche mit der Palladiumelektrode (l. c.) dienen.

1) Reichinstein, Z. f. Elektroch. **17**, 85 (1911).
2) M. Le Blanc, Abh. d. Deutsch. Bunsen-Gesellschaft **3** (1910).
3) Reichinstein, Z. f. Elektroch. **16**, 916 (1910); Oszill. Mitt. III.

1) M. Le Blanc, l. c.
2) Oszill. Mitt. III, l. c.

Wird bei einer Palladiumelektrode, die sich in verdünnter Schwefelsäurelösung befindet, zum Elektrolyten ein Zinksalz zugesetzt, so steigt die kathodische Polarisation der Elektrode ceteris paribus zeitlich so hoch an, daß schließlich fast nur Zink in metallischer Form zur Abscheidung gelangt, wobei der bei Abwesenheit des Zinksalzes stattfindende Vorgang, d. h. die Sättigung der Palladiumelektrode mit Wasserstoff, welcher viel weniger Energie verbraucht, jetzt versagt. Wie ist es möglich, daß durch den Zusatz des Zinksalzes die kathodische Polarisation einer Palladiumelektrode steigt? Nehmen wir an, daß die Geschwindigkeit der Bildung der Palladiumwasserstofflegierung in jedem Momente durch die Konzentrationen der Wasserstoffatome und der Palladiumatome gegeben ist. Setzen wir zum Elektrolyten ein Zinksalz zu, so scheidet sich an der Palladiumelektrode etwas Zink von solcher Konzentration ab, daß sein Potential gegen die Zinkionen gleich demjenigen des Wasserstoffes gegen die Wasserstoffionen ist. Nehmen wir nun an, daß diese zwei Metalle, Zink und Palladium, sich ineinander lösen, und somit jedes Metall die Konzentration des anderen verkleinert. Schickt man nun einen Strom von kurzer Dauer in der Richtung vom Elektrolyten zur Elektrode durch, so wird offenbar folgendes geschehen: Die Geschwindigkeit der Bildung der Palladiumwasserstofflegierung ist desto kleiner, je kleiner nach vorigem die Konzentration der Palladiumatome an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt, d. h. je größer die Zinkkonzentration der Palladiumzinklegierung ist. Der gleiche Stromstoß ergibt also beim Zusatz eines Zinksalzes zum Elektrolyten eine höhere Polarisation als bei Abwesenheit eines Zinksalzes. Dabei steigt aber die gleichzeitig mit der Entladung der Wasserstoffionen primär gebildete Zinkkonzentration der Legierung, was eine noch langsamere Bildung der Palladiumwasserstofflegierung ergibt usw. Schließlich werden also primär nur die Zinkionen entladen.

Die Lebensdauer der Palladiumzinklegierungen ist durch folgende Vorgänge begrenzt:

1. Diffusion des Zinks in der Tiefe der Palladiumelektrode,

2. Diffusion der Palladiumelektrode in der Legierung,

3. chemische Reaktion (= Auflösung) des Zinks mit den Wasserstoffionen des Elektrolyten.

Würde sich einer von den drei Vorgängen unendlich rasch abspielen, so könnte die Palladiumzinklegierung nur eine unendlich kleine Zeit existieren, und die Polarisation könnte niemals bis zum Potential der Abscheidung von metallischem Zink ansteigen. In der Tat verlaufen aber die ersten zwei Vorgänge so langsam, daß sie praktisch gar nicht mehr wahrnehmbar sind, und nur der dritte (chemische) Vorgang, welchen wir nach der Unterbrechung des Stromes messen können, definiert eindeutig die Polarisationsbeziehungen.

Wir wollen nun zum Vorgang der anodischen Auflösung eines unedlen Metalles übergehen unter der Bedingung, daß die Konzentrationen der Metallionen bezw. der $OH'$-Ionen im Elektrolyten so groß gedacht werden, daß auf ihre zeitliche prozentuelle Aenderung durch den Strom verzichtet werden kann.

Tauchen wir ein unedles Metall in eine wässerige Lösung seiner Ionen, so scheidet sich an seiner Oberfläche (ganz analog dem vorigen Bilde) Sauerstoff von solcher Konzentration ab, daß dessen Potential gegenüber den $OH'$-Ionen gleich demjenigen des Metalles gegenüber seinen Ionen ist. Es wird nun die Annahme gemacht, daß dieser Sauerstoff unendlich rasch mit den Metallatomen eine Legierung bildet, in welcher jede Komponente den elektrolytischen Lösungsdruck des anderen Bestandteiles vermindert. Diese Annahme bedingt folgende Vorstellung vom elektrolytischen Lösungsdruck der Metalle im stromlosen Zustande. Danach ist nämlich dieser nicht etwa durch die Konzentration der Metallatome im Innern der Elektrode gegeben, sondern durch ihre Konzentration in der Metallsauerstofflegierung. Bei einem unedlen Metalle im stromlosen Zustande ist aber die Sauerstoffkonzentration klein, somit bleibt praktisch der elektrolytische Lösungsdruck ein Ausdruck für die Eigenschaften der kompakten Metallmasse. Dagegen wird dieses bei edlen Metallen nicht der Fall sein.

Man wird weiter zweckmäßig annehmen können, daß nur dieser, an der Grenze Elektrode-Elektrolyt bestehenden Metallsauerstofflegierung die Fähigkeit zukommt, sich primär elektromotorisch zu betätigen, d. h. Strom von der Elektrode zum Elektrolyten und umgekehrt zu transportieren. Bedenkt man nun, daß nach dieser Vorstellung die Systeme $O$-$OH'$ und Metall-Metallionen sich in ständigem Kurzschluß befinden, so ist der Schluß erlaubt, daß diese heterogenen Systeme immer sowohl im stromlosen Zustande, wie auch bei Stromdurchgang im Gleichgewichte stehen. Wird der Elektrode ein kurzer anodischer Stromstoß erteilt, so fällt die Metallatomkonzentration der Metallsauerstofflegierung und gleichzeitig wächst die Sauerstoffkonzentration derselben: Die anodische Polarisation steigt.

Die Lebensdauer dieser hypothetischen Legierung ist durch folgende Vorgänge begrenzt:

1. Die Diffusion des Sauerstoffes der Legierung in das Innere der Elektrode, was das gleiche bedeutet, als ob (denken wir die Legierung ein bestimmtes Volumen in der Elektrode einnehmend) das Elektrodenvolumen sich mit der Zeit ändert.

2. Die Diffusion der Metallatome in das Elektrodenvolumen.

3. Die chemische Nachbildung der Metallatome aus Metallmolekülen, wenn die zweite Möglichkeit, die in der Oszill. Mitt. III (l. c., S. 944) entwickelt ist, in Betracht gezogen wird.

4. Der chemische Zerfall der Legierung in molekularen Sauerstoff, der in die Atmosphäre entweicht, und in Elektrodenmetall, und schließlich

5. Die chemische Reaktion des Sauerstoffes der Legierung mit dem Elektrodenmetall bei Gegenwart des Elektrolyten.

Wahrscheinlich werden sich in den meisten Fällen die ersten drei Vorgänge äußerst langsam abspielen und bei Gegenwart des vierten und fünften Vorganges als nicht existierend gedacht werden können. Nur die zwei letzteren bedingen den Verlauf der Polarisation als Funktion der Zeit und der Stromdichte. Weil wir nun bei einem nicht passiven Metall anodisch bei mittleren Stromdichten keine Sauerstoffentwicklung wahrnehmen können, müssen wir schließen, daß es sich hier nur um den fünften Vorgang handelt. Dieser fünfte Vorgang kann mit den Versuchsbedingungen variieren, somit sich in mehreren Etappen abspielen. Bildet z. B. das unedle Metall (*Me*) drei Oxyde von verschiedener Wertigkeit, etwa $Me_2O$, $Me_2O_3$ und $MeO_2$, während es in der Lösung nur als einwertiges Ion existiert, so sind folgende Vorgänge möglich:

Ia) $O + 2\,Me \longrightarrow Me_2O$.
Ib) $Me_2O + 2\,H^{\cdot} \longrightarrow H_2O + 2\,Me^{\cdot}$.
IIa) $3\,O + 2\,Me \longrightarrow Me_2O_3$.
IIb) $Me_2O_3 + 4\,Me + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow 3\,H_2O + 6\,Me^{\cdot}$.
IIIa) $2\,O + Me \longrightarrow MeO_2$.
IIIb) $MeO_2 + 3\,Me + 4\,H^{\cdot} \longrightarrow 2\,H_2O + 4\,Me^{\cdot}$.

Man wird zweckmäßig drei Fälle unterscheiden können:

Fall A. Die a- sowie die b-Reaktionen verlaufen äußerst schnell. Die anodische Behandlung der Elektrode liefert dann keine chemische Polarisation. Bei Stromdurchgang ist das Elektrodenpotential demjenigen gleich, das im stromlosen Zustande herrscht. Verkleinern wir bei diesen Bedingungen die Rührgeschwindigkeit des Elektrolyten, so gelangen wir in das Gebiet der Diffusions- bezw. Konzentrationspolarisation, die also nur bei diesen Umständen untersucht werden kann. Es ist aber zu bemerken, daß die Erfahrung uns wenige Versuche bietet, die unter den Fall A gehören.

Fall B. Die a-Reaktionen verlaufen äußerst schnell, dagegen die b-Reaktionen langsam. Dann wird die Sauerstoffkonzentration der hypothetischen Metallsauerstofflegierung bei Stromdurchgang immer durch diejenige Konzentration gegeben, die der a-Reaktion im Gleichgewichtszustande entspricht. Der Asynchronismus zwischen den elektrischen und chemischen Vorgängen besteht im zeitlichen Wachsen der Metalloxydkonzentration ($Me_2O$ oder $Me_2O_3$ usw.) nach dem Stromschluß. Wir dürfen von variablen Metalloxydkonzentrationen sprechen, ohne an feste Lösungen der Metalloxyde mit dem Elektrodenmetall zu appellieren, analog unseren Vorstellungen von einer Metallkonzentration, die kleiner als die Konzentration des massiven Metalles ist[1]). Vergleichen wir nun die Schemata I und II miteinander bei solchen Bedingungen, bei welchen ihre b-Reaktionen gleich schnell verlaufen, d. h. wo die b-Reaktionen bei gleicher Stromdichte gleiche Konzentrationen an $Me_2O$ bezw. $Me_2O_3$ hinterlassen. Es soll sich die Reaktion Ia von der Reaktion IIa dadurch unterscheiden, daß das Gleichgewicht der ersten Reaktion mehr nach rechts als bei der zweiten liegt; mit anderen Worten, stellen wir uns die Eigenschaften der Oxyde so vor, daß ceteris paribus dem Oxyd $Me_2O$ ein kleinerer Sauerstoffpartialdruck zukommt als dem Oxyd $Me_2O_3$, dann wird offenbar bei Stromdurchgang folgendes eintreten: Verläuft die Elektrolyse nach dem Schema II, so besitzt die Elektrode eine höhere Polarisation (= größeres Abweichen vom Gleichgewichtspotential), als wenn sie bei gleicher Stromdichte nach dem Schema I verlaufen würde. Der oben angedeutete, terrassenförmige Verlauf der Stromdichtespannungskurven läßt sich also als ein Uebergang des Reaktionsschema I zu Reaktionsschema II auffassen. Dabei ist zu bemerken, daß die Frage, warum bei etwaiger Erhöhung der Stromdichte das Reaktionsschema I plötzlich versagt, und der Vorgang zum Reaktionsschema II Zuflucht nehmen muß, bei dem heutigen Stande der Chemie nicht beantwortet werden kann. Wie wird sich nun bei konstantem Potential und variabler Stromdichte der Verlauf der elektrolytischen Vorgänge nach dem Reaktionsschema I von demjenigen, der dem Reaktionsschema II zukommt, unterscheiden? Summieren wir die Beziehungen a und b:

a) $O + 2\,Me \rightleftarrows Me_2O$.
b) $Me_2O + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + 2\,Me^{\cdot}$.

c) $O + 2\,Me + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows H_2O + 2\,Me^{\cdot}$.

Berücksichtigt man die Haberschen Ueberlegungen über die Abhängigkeit der Stromstärke von der Nitrobenzolkonzentration bei ihrer Reduktion unter konstanter Elektrodenspannung und bedenkt man, daß die Sauerstoffkonzentration der Reaktion c bei konstanter Elektrodenspannung als konstant und die *Me*-Konzentration eo ipso als konstant zu betrachten sind, so kann man für die Geschwindigkeit des Umsatzes der

1) M. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., S. 250.

Reaktion c von links nach rechts $\left(\frac{dc}{dt}\right)$ folgende Beziehung aufstellen:

$$\frac{dc}{dt} = K_1 (H')^2 = K_2 J \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Hier bedeuten: $K_1$ und $K_2$ Konstante, $(H')$ die Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe der Elektrode. Diese kann, falls sie nicht zu klein ist und falls für eine starke Rührung gesorgt wird, so daß keine Verarmung an $(H')$ eintritt, gleich der Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten gesetzt werden. $J$ ist Stromstärke. Es folgt:

$$\frac{J}{(H')^2} = \frac{K_1}{K_2} = K_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

D. h. bei konstantem Potential ist die Stromstärke dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration proportional, falls der Elektrodenvorgang durch das Reaktionsschema I gegeben ist; und dem analog ist die Stromstärke der 6. Potenz der Wasserstoffionenkonzentration proportional, falls es sich um das Reaktionsschema II handelt usw. Das Schöne dabei ist der Umstand, daß diese Beziehungen leicht experimentell geprüft werden können, was in jedem speziellen Falle uns Einsicht in den Mechanismus der elektrolytischen Reaktionen der umkehrbaren Elektroden bieten wird. Zu diesem Falle ist noch zu bemerken, daß hierher so gut wie alle aktiven Metalle gehören, weil die Fälle A sehr selten sind, und ein gewöhnliches aktives Metall anodisch bei hohen Stromdichten starke chemische Polarisation aufweist, ohne daß ein Entweichen von gasförmigem Sauerstoff bei seiner anodischen Behandlung wahrgenommen werden kann.

Fall C. Die a-Reaktionen verlaufen langsam, dagegen die b-Reaktionen ziemlich schnell. Die Metallsauerstofflegierung kann sich jetzt mit Sauerstoff so bereichern, daß der letztere bei der anodischen Behandlung der Elektrode direkt gasförmig sich entwickeln wird (siehe oben die Reaktionen, durch welche die Lebensdauer der Metallsauerstofflegierung zeitlich beschränkt ist). Wir kommen somit in das Gebiet der passiven Metalle. Weil nun die a-Reaktion langsam verläuft, so muß ihre Sauerstoffkonzentration eine gewisse Höhe erreichen, damit die Reaktion überhaupt einsetzen kann. So kommt es, daß bei der anodischen Behandlung von Nickel seine Spannung bei der kleinsten Belastung stark ansteigt.

Dagegen kann bei starker Belastung ein passives Metall mit einem aktiven manchmal konkurrieren[1]). Der Vergleich des Verlaufes der Stromdichtespannungskurven bei kleinen Stromdichten kann uns also Rechenschaft geben, ob es sich um schnelle a- und langsame b-Reaktionen handelt oder umgekehrt. Wie bekannt, ruft die anodische Behandlung eines passiven Metalles denselben passiven Zustand hervor, welcher durch chemische Oxydationsmittel zu erzielen ist. Dies findet darin seine Deutung, daß das bloße Liegen des passiven Metalles an der Luft dazu ausreicht, um die Sauerstoffkonzentration der Metallsauerstofflegierung dauernd hoch zu halten, weil eben die Reaktion a langsam verläuft. Daher kommt es, daß das Gleichgewichtspotential des Eisens der Messung schwer zugänglich ist. Nur solche Faktoren, welche die Geschwindigkeit der a-Reaktion beschleunigen können, wie z. B. die Erhöhung der Temperatur, sind imstande, den passiven Zustand zu verdrängen. Die Frage, welche den bis jetzt erdachten Passivitätstheorien große Schwierigkeiten bereitete, nämlich, warum ein passives Metall, das bei hoher Stromdichte anodisch behandelt wird, wobei es sich vollkommen passiv verhält, nicht wenigstens diejenige Löslichkeit aufweist, die ihm bei kleinen Stromdichten zukommt, diese Frage läßt sich unter Zuhilfenahme der hier entwickelten Anschauungen leicht beantworten. Erhöht man die Stromdichte so weit, daß das Metall vollkommen passiv wird, so bedeutet dies, daß ein Uebergang von einem Reaktionsschema zum anderen (vergl. Reaktionsschema I, II und III) stattfand. Mit anderen Worten, bei Erhöhung der Stromdichte kommt zu dem Faktor, der uns den Sauerstoff direkt gasförmig liefert, d. h. zu der Langsamkeit der a-Reaktionen noch ein anderer Faktor, nämlich der Uebergang eines Reaktionsschemas in das andere. Warum nun zum Aktivwerden eines passiven Metalles eine viel niedrigere Stromdichte nötig ist, als diejenige, bei welcher es passiv gemacht wurde, findet die Deutung darin, daß infolge der Langsamkeit der a-Reaktionen selbst nach Unterbrechung des passivierenden Stromes zwischen der Metallsauerstofflegierung und dem kompakten Metall dauernd kein Gleichgewicht besteht. Manchmal gelingt es uns, diese Zustrebung zum Gleichgewichte nach der Unterbrechung des Stromes zu beobachten: Eine durch hohe Stromdichte passiv gemachte Nickelelektrode kehrt nach Stromunterbrechung langsam freiwillig in den aktiven Zustand zurück.

Wie man sieht, genügt zur Erklärung unserer Erfahrung vom Verhalten der Elektroden noch gerade die Annahme, daß nicht das kompakte Metall, sondern nur eine an der Grenze Elektrode-Elektrolyt sich befindende Metallsauerstofflegierung die Fähigkeit besitzt, den elektrischen Strom in der Richtung von der Elektrode zum Elektrolyten und umgekehrt zu transportieren. Es soll dazu noch bemerkt werden, daß dieselben Anschauungen mit einer Chlor-Metalllegierung in einem Elektrolyten, der eine hohe Chlorionenkonzentration besitzt, durchführbar

1) Z. f. Elektroch. **17**, 86 (1911), Fig. 17.

sind; sogar mit einer Metallwasserstofflegierung, wodurch sich ohne Schwierigkeiten die chemische Polarisation bei der kathodischen Fällung von Metallionen einheitlich entwickeln läßt. Aber auch die Metallsauerstofflegierung reicht schon zur Deutung der chemischen Polarisation bei der kathodischen Entladung der Metallionen aus: Ganz analog dem Sinken der Metallatomkonzentration und dem Wachsen der Sauerstoffkonzentration in der Legierung beim anodischen Stromstoß, wird bei einem kathodischen Stromstoß die Sauerstoffkonzentration der Legierung fallen und ihre Metallkonzentration wachsen. Ist die Lebensdauer einer solchen Legierung durch einen langsamen Uebergang der Metallkonzentration der Legierung in die Konzentration des massiven Metalles beschränkt, so sind dadurch Bedingungen zum Anwachsen der kathodischen Polarisation gegeben.

Die Annahme von der hypothetischen Legierung liefert weiter eine erfreuliche Deutung der kathodischen Passivität der Metalloide; die kathodische Behandlung einer Arsenelektrode in verdünnter Schwefelsäure liefert wenige Prozente der theoretischen Menge von Arsenwasserstoff [1]) usw.

## Kapitel 2.

### Die Anwendung der Nernstschen Gleichungen von Metallgemischen [2]) auf die hypothetische Metallsauerstofflegierung.

Im folgenden bedeutet:

$P_1$ den elektrolytischen Lösungsdruck der Sauerstoffkonzentration der Metall-Sauerstofflegierung und $P_2$ den elektrolytischen Lösungsdruck ihrer Metallkonzentration; $p_1$ und $p_2$ bedeuten die entsprechenden Konzentrationen der Ionen im Elektrolyten, die sehr hoch (= konstant, so gut wie nicht veränderlich durch kleine Stromdichten) angenommen werden. Strebt das System dem Gleichgewichte zu, dann ändern sich nur $P_1$ und $P_2$; geht dabei Sauerstoff in Sauerstoffionen über, so gehen gleichzeitig die Metallatome in Ionenzustand über. Die bei einer virtuellen Verschiebung des im Gleichgewichte sich befindenden Systems geleistete Arbeit muß verschwinden. Es ergibt sich so die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{P_2}{p_2} = 0 \quad . \quad . \quad (3)$$

oder

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{p_2}{P_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Im einfachsten Falle, wo die chemischen Wertigkeiten $n_1$ und $n_2$ gleich sind, gilt:

$$P_1 \cdot P_2 = p_1 \cdot p_2 = K \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

wo $K$ eine Konstante bedeutet. Beachten wir nun, daß nach der Voraussetzung des vorigen Kapitels zwischen den Systemen Sauerstoff-Sauerstoffionen und Metall-Metallionen immer (im stromlosen Zustande sowie bei Stromdurchgang) Gleichgewicht herrscht, so können wir die Gleichung (5) so interpretieren, daß, wenn der Lösungsdruck des Metalles bei Stromdurchgang durch die Verminderung seiner Konzentration in der Legierung fallen wird, gleichzeitig der Lösungsdruck des Sauerstoffes wachsen muß. Wir schreiben somit:

$$\delta(P_1 \cdot P_2) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die Differentiation dieser Gleichung liefert:

$$\frac{\delta P_1}{P_1} + \frac{\delta P_2}{P_2} = 0;$$

$$-\frac{\delta P_1}{\delta P_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Schicken wir nun die Elektrizitätsmenge 1 in der Richtung Elektrode-Elektrolyt, so transportiert das System $O$-$OH'$ den Bruchteil $\nu$ der Elektrizitätsmenge, welcher $OH'$-Ionen entlädt und die Legierung an Sauerstoff bereichert, während die Elektrizitätsmenge $1 - \nu$ die Metallkonzentration der Legierung vermindert. Diese Elektrizitätsmengen stehen miteinander in folgender Beziehung: Während eines kurzen Zeitintervalles sei bei Stromdurchgang das Potential der Legierung gegen den Elektrolyt $\pi$, so ergibt sich die Arbeit, welche nötig ist, um die Elektrizitätsmenge 1 von der Elektrode zu dem Elektrolyten zu transportieren:

$$\pi = \nu \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} - (1 - \nu) \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_2}{p_2} \quad (8)$$

Beachten wir nun, daß das Verhältnis der Zunahme der Sauerstoffkonzentration zu der Abnahme der Metallkonzentration der Metallsauerstofflegierung dem Verhältnisse dieser beiden Elektrizitätsmengen gesetzt werden kann, so finden wir:

$$-\frac{\delta P_1}{\delta P_2} = \frac{\nu}{1 - \nu} = \frac{P_1}{P_2} \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Und es folgt:

$$\nu = \frac{P_1}{P_1 + P_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die Kombination dieser Gleichung mit der Gleichung (5) liefert:

$$\nu = \frac{K}{K + P_2^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

In Worten: Wird bei der anodischen Behandlung eines Metalles seine Konzentration in der Metallsauerstofflegierung klein, so übernimmt das System $O$-$OH'$ den ganzen Transport der Elektrizität: $\nu$ wird dabei gleich 1. Die Elektrode transportiert jetzt den elektrischen Strom auf eine solche Art, als ob sie

---

1) M. Le Blanc und Reichinstein, Z. f. Elektroch. **15**, 261 (1909).

2) Nernst, Z. f. physik. Chemie **22**, 539 (1897).

äußerst edel wäre: ihre Eigenschaften, primär Ionen zu bilden, sind vollkommen entstellt, und sie ist jetzt auf eine sekundäre Ionenbildung angewiesen.

Die Gleichung (8), die die Arbeit des Stromtransportes formuliert, geht jetzt in die Gleichung über:

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{P_1}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Dieser Gleichung können wir die Form geben:

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F} \ln c + k_3 \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wo $c$ die dem elektrolytischen Lösungsdruck des Sauerstoffes proportionale Sauerstoffkonzentration der Metallsauerstofflegierung und $k_3$ eine Konstante bedeuten.

## Kapitel 3.

### Berechnung der Größe $c$ (Gleichung 13) bei Ausschluß von Diffusionsvorgängen.

Man denke sich den Gesamtstrom bei der anodischen Behandlung einer Kupferelektrode bei Gegenwart von hoher $Cu^{\cdot\cdot}$- und hoher $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration durch die Reaktion gegeben:

$$2\,OH' + 2 \oplus \longrightarrow H_2O + O.$$

Wir wollen weiter annehmen, daß der langsame Vorgang, der die chemische Polarisation verursacht, durch die Beziehung gegeben ist:

$$Cu + 2\,H^{\cdot} + O \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + H_2O.$$

Dieser Vorgang soll nun viel langsamer sein, als der Vorgang der Nachlieferung der durch den Strom verbrauchten $OH'$-Ionen. Und schließlich denken wir uns solche Versuchsbedingungen, wo die prozentuelle zeitliche Vermehrung der $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration an der Elektrode in der Zeit $t$ einen zu vernachlässigenden kleinen Betrag besitzt. Es bedeuten:

$x$ die gesamte Sauerstoffkonzentration, die bis zur Zeit $t$ vom Strome gebildet ist;

$x_1$ diejenige Sauerstoffkonzentration, die bis zur Zeit $t$ von $Cu$ und $H^{\cdot}$-Ionen chemisch gebunden ist;

$c = x - x_1$ die Sauerstoffkonzentration, die zur Zeit $t$ sich an der Elektrodenoberfläche befindet;

$k_0$ den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion:

$$Cu + 2\,H^{\cdot} + O \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O;$$

$i_{(t)}$ eine variable Stromstärke, die aber immer die gleiche Stromrichtung behält.

Befindet sich nun zur Zeit $t$ an der Elektrodenoberfläche einer Sauerstoffkonzentration:

$$c = x - x_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

so gilt für die Konzentration zur Zeit $t + dt$ der Ausdruck:

$$c + dc = x + dx - (x_1 + dx_1)$$

und

$$dc = dx - dx_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Nach dem Faradayschen Gesetz ist

$$dx = k i_{(t)}\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

wo $k$ einen Proportionalitätsfaktor darstellt.

Weiter ist die Geschwindigkeit des Umsatzes der Reaktion:

$$Cu + 2\,H^{\cdot} + O \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot} + H_2O$$

$\left(\frac{dx_1}{dt}\right)$ in jedem Augenblick nur der vorhandenen Sauerstoffkonzentration proportional, weil die Konzentration des metallischen Kupfers eo ipso und die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen nach der Voraussetzung konstant sind, und wir bekommen schließlich:

$$dc = (k i_{(t)} - k_0 c)\, dt\,^{1}). \quad . \quad . \quad (17)$$

Die Gleichung liefert für $c$ den Ausdruck:

$$c = e^{-k_0 t}\left\{C_1 + \int_0^t e^{k_0 t} k i_{(t)}\, dt\right\} \quad . \quad . \quad (18)$$

Hier ist $C_1$ die Integrationskonstante. Aus der Anfangsbedingung $t = 0$ ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Integrationskonstante durch diejenige Sauerstoffkonzentration gegeben ist, die der Elektrode im stromlosen Zustande zukommt. Dieser $c$-Wert ist in unserem Falle durch das Gleichgewichtspotential der Kupferelektrode gegeben. Bedenkt man nun, daß schon bei kleinen Stromdichten die chemische Polarisation eines solchen Elektrodentypus, wie wir ihn in der Kupferelektrode haben, sehr große, vom Gleichgewichtspotential der unedlen Elektrode weit abweichende Werte annimmt, so kann in dem Verhältnis zu den entsprechenden $c$-Werten $C_1$ als unendlich klein betrachtet und der Gleichung die Form gegeben werden:

$$c = k e^{-k_0 t} \int_0^t e^{k_0 t} i_{(t)}\, dt \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

### Integration der Gleichung für den Fall einer linearen Beziehung zwischen der Stromstärke und der Zeit.

Diese Beziehung entspricht den in der Literatur öfter beschriebenen Versuchen, wo infolge der Schwierigkeit der Einstellung der von der Zeit unabhängigen Spannungswerte für die zeitliche Aenderung der Stromstärke gesorgt wurde. Wir setzen also:

$$i_{(t)} = \alpha t + \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

wo $\alpha$ und $\beta$ durch die Versuchsbedingungen gegebene Koeffizienten bedeuten. Es ergibt sich:

$$c = At + B - Be^{-k_0 t}$$
$$= At + B\,(1 - e^{-k_0 t}) \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

wo

$$A = \frac{\alpha k}{k_0}$$

und

$$B = \frac{k}{k_0{}^2}(-\alpha + \beta k_0).$$

---

1) Z. f. Elektroch. **15**, 735 (1909).

Ersetzt man jetzt $t$ durch $\frac{i-\beta}{\alpha}$, so erhält man die Beziehungen zwischen $c$ und $i$:

$$c = A\frac{i-\beta}{\alpha} + B\left(1 - e^{-k_0\frac{i-\beta}{\alpha}}\right) \quad . \quad (22)$$

Für große Werte von $i$ ist nahezu:

$$c = A\frac{i}{\alpha} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Im Koordinatensystem $c$, $i$ ist die Gerade:

$$c = A\frac{i-\beta}{\alpha} + B \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

die Asymptote der Kurve 22.

Integration der Gleichung bei der Bedingung, daß die Stromstärke von der Zeit unabhängig und konstant ist.

In diesem Falle liefert die Gleichung (19) folgenden Wert für $c$:

$$c = \frac{ki}{k_0}\{1 - e^{-k_0 t}\} \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Wird schließlich diese Gleichung mit der Gleichung (13) kombiniert, so ergibt sich:

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F}\ln\left\{\frac{ki}{k_3 k_0}(1 - e^{-k_0 t})\right\} \quad . \quad (26)$$

Dies besagt: Werden die Diffusionsvorgänge an einer Elektrodenfläche eliminiert, gilt weiter für den langsamsten elektrolytischen Vorgang das Zeitgesetz erster Ordnung, so verlaufen nach dem Stromschluß die von der Zeit unabhängigen asymptotischen Spannungswerte logarithmisch zur Stromstärke, während bei einer von der Zeit unabhängigen konstanten Stromstärke die Spannung nach dem Stromschluß logarithmisch-exponential zur Zeit verläuft.

## Kapitel 4.
## Interpretation der Gleichung: $dc = ki_{(t)}dt$.

Vor einiger Zeit untersuchte ich die kathodische Polarisation einer Elektrode, bestehend aus 1 qcm Platinoberfläche, getaucht in 28prozentige Schwefelsäure, mit Hilfe einer Jodelektrode. Letztere war bei den benutzten Stromdichten für beide Stromrichtungen so gut wie unpolarisierbar und hatte weiter die Eigenart, daß ihre EMK gegen eine Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck in 28prozentiger Schwefelsäure derjenigen der Jodelektrode gegen die Sauerstoffelektrode in der 28prozentigen Schwefelsäure annähernd gleich war. Es wurde die Zelle:

$$Pt \mid J + KJ \mid \text{Tonzelle} \mid H_2SO_4\,Pt$$

einmal in der Richtung des oberen Pfeiles und zum zweiten Male in der Richtung des unteren Pfeiles mit einer äußeren Stromquelle behandelt, und zwar so, daß die verschieden gerichteten Stromstöße von gleicher Stromstärke und gleicher Dauer waren. Dabei konnte festgestellt werden, daß die anodische Polarisation einen viel höheren Wert als die kathodische erreichte und das Abklingen der anodischen Polarisation viel langsamer als dasjenige der kathodischen Polarisation vor sich ging. Daraus zog ich damals den Schluß, daß die anodische Polarisation ihre höhere Spannung eben dieser Langsamkeit der Sauerstoffentwicklung aus dem primär durch den elektrischen Strom gebildeten System verdankt. Dabei ist aber stillschweigend die Annahme gemacht, daß gleiche Strommengen sowohl kathodisch wie auch anodisch die gleiche Konzentration des uns unbekannten elektromotorisch wirksamen Agens ergeben. Man sieht aus der Gleichung (18), daß in zwei verschiedenen Fällen bei gleichen Strommengen die Konzentration des für die Spannung maßgebenden elektromotorisch wirksamen Agens nur dann durch den $k_0$-Wert eindeutig definiert ist, wenn in beiden Fällen die $k$-Werte einander gleich sind.

Betrachten wir nun das Verhalten einer Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck im stromlosen Zustande und bei Stromdurchgang.

Der stromlose Zustand. Die EMK der Kombination Wasserstoffelektrode—Jodelektrode können wir ausdrücken durch die Gleichung (13):

$$\pi = \frac{RT}{n_1 F}\ln c + k_3.$$

Hier ist $n_1$ die Wertigkeit des unbekannten, in der Platinelektrode aufgelösten elektromotorisch wirksamen Agens und $c$ seine mit der Wasserstoffatmosphäre im Gleichgewicht befindliche Konzentration. Schreiben wir nun die Gleichung in der Form:

$$\pi = \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{c}{a}\right)^{-n_1} \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

wo $a$ eine Konstante bedeutet, und beachten wir weiter, daß durch die Gleichheit der absoluten Werte der Spannung der Jodelektrode gegen die Wasserstoffelektrode einerseits und der Spannung der Jodelektrode gegen die Sauerstoffelektrode andererseits, die Gleichheit der absoluten Werte der rechten Teile der Gleichung (27) bedingt ist, so folgt daraus eine Möglichkeit einer Unsymmetrie im physikalischen Bau der Elektrode, selbst noch, wenn die Wertigkeit $n_1$ und die Konstante $a$ in beiden Fällen gleich sind, d. h. wenn den Konzentrationen der elektrisch wirksamen Agenzien in beiden Fällen der gleiche Wert zukommt.

Bezeichnen wir die Konzentration des elektromotorisch wirksamen Agens bei der Wasserstoffelektrode mit $c_1$, seine Masse in Grammäquivalenten mit $m_1$ und sein Volumen mit $v_1$ und die entsprechenden Werte bei der Sauerstoffelektrode mit $c_2$, $m_2$ und $v_2$, so resultiert aus:

$$c_1 = c_2$$
$$\frac{m_1}{v_1} = \frac{m_2}{v_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

d. h. die gleiche Elektrode kann noch dem elektromotorisch wirksamen Agens, im Falle sie zur Wasserstoffelektrode gemacht wird, ein anderes Volumen anbieten, als wenn sie zur Sauerstoffelektrode wird. Dies ergibt aber folgende Verhältnisse bei Stromdurchgang: Um sich von dem Geschwindigkeitskoefffizienten der Wasserstoff- bezw. der Sauerstoffentwicklung zu befreien, denke man sich solche Fälle, wo der $k_0$-Wert in der Gleichung (17) unendlich klein ist (unten im experimentellen Teil dieser Arbeit wird gezeigt, daß solche Fälle ohne Schwierigkeit realisierbar sind). Dann nimmt die Differentialgleichung (17) die Form:

$$dc = k i_{(t)} dt$$

oder

$$dc = \frac{i_{(t)}\, dt}{v \cdot F} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Setzen wir nun $i_{(t)} = i_0 f(t)$, wo $i_0$ die von der Zeit unabhängige Stromamplitude ist, dann ist:

$$c = \frac{i_0}{v \cdot F} \int f(t)\, dt + C_1 \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Kombinieren wir diese Gleichung mit der Gleichung (27), so erhalten wir schließlich:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{i_0}{a \cdot v \cdot F} \int f(t)\, dt + \frac{C_1}{a} \right)^{-n_1} {}^{1)} \quad (31)$$

In Worten: Sind die Volumina, die die elektromotorisch wirksamen Agenzien bei der anodischen und kathodischen Polarisation einer Platinelektrode einnehmen, verschieden, so kann die Behandlung der Elektrode mit gleicher effektiver Stromdichte verschieden hohe Polarisation ergeben, selbst wenn im Gleichgewichtszustande der absolute Spannungswert der Wasserstoffelektrode gegen die Vergleichselektrode gleich demjenigen der Sauerstoffelektrode ist, und zwar wird die Differenz zwischen den kathodischen und den anodischen Polarisationen mit $i_0$ wachsen. Dies ist aber die Bedingung der Ventilwirkung.

Darauf sowie auf die Möglichkeit des Entstehens von unsymmetrischen Bedingungen durch die Werte $n$ und $a$ komme ich noch im experimentellen Teil dieser Arbeit zurück.

Die Bedeutung der Größe $v$ im Falle der chemischen Polarisation einer umkehrbaren Elektrode ist ohne weiteres ersichtlich.

## Kapitel 5.
## Näheres über den Begriff des Elektrodenvolums. Seine Definition und Berechnung.

Verfolgen wir weiter den im vorigen Kapitel angedeuteten Gedanken, dann stoßen wir auf eine Frage, die den Kernpunkt des hier behandelten Problems bildet, und zwar, wie, auf welche Weise können die Elektrodenvolumina an einem gleichen Platinblech verschieden sein, falls das Platinblech für verschiedene Elektroden, z. B. Wasserstoffelektrode, Chlorelektrode, benutzt wird?

Es sind folgende Möglichkeiten vorhanden:

I. Die elektromotorisch aktiven Stoffe dringen in die Platinelektrode verschieden tief hinein, so daß das wirkliche Volumen, wo der Transport der Elektrizität von der Elektrode in den Elektrolyten stattfindet, mit der chemischen Natur des Stoffes variiert.

II. Elektrolysieren wir eine verdünnte Schwefelsäure mit zwei gleichen $Pt$-Elektroden, so könnte es vielleicht vorkommen, daß der kathodisch entweichende Wasserstoff schneller in die Tiefe der Platinelektrode diffundiert, als der anodisch gebildete Sauerstoff. In diesem Falle erleiden die elektromotorisch wirksamen Stoffe zwei Arten von Vorgängen: z. B. im Falle der Wasserstoffentwicklung, erstens diejenige chemische Reaktion, die zur Gasentwicklung führt (ihr Geschwindigkeitskoeffizient ist oben mit $k_0$ bezeichnet), und zweitens einen Diffusionsvorgang in die Tiefe des Platins, woraus ein solcher Zustand resultiert, als ob das Elektrodenvolumen dort größer ist, wo die Diffusion schneller verläuft.

III. Das wirkliche Volumen könnte in verschiedenen Fällen an gleichen Elektrodenoberflächen gleich sein, wobei jedoch die Löslichkeit der verschiedenen aktiven Stoffe in der Elektrode und somit die stoffliche Konzentration in gleichen Elektrodenvolumina, d. h. die scheinbaren Elektrodenvolumina, verschieden sein könnten. Nach dieser Auffassung ist die Dicke des elektromotorisch aktiven Elektrodenvolumens ($\delta_v$) an einer Platinelektrode davon unabhängig, ob die Elektrode als Wasserstoffelektrode oder als Sauerstoffelektrode benutzt wird: $\delta_v$ ist jetzt eine Konstante. Folgendes Beispiel macht diese Vorstellung möglich: Denken wir uns zwei gleich große Kugeln, eine aus Platin, die andere aus Palladium, in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Palladiumkugel nimmt dabei viel mehr Wasserstoff auf, als die Platinkugel. Herrscht schließlich Gleichgewicht zwischen dem in den Metallen und im Gasraum befindlichen Wasserstoff, so ist bekanntlich die EMK dieser Kugeln gegen gleiche wässerige Ionenkonzentration einander gleich. Pressen wir nun in diese Kugeln je gleiche Mengen Wasserstoff, so wird das Potential der Platinkugel negativer werden, als dasjenige der Palladiumkugel. — Die größere Löslichkeit des Wasserstoffes im Palladium ruft es hervor, daß, trotzdem die wirklichen Volumina der beiden Kugeln gleich sind, diese ein solches Verhalten

1) Die physikalische Bedeutung der Größe $C_1$ ist auf S. 8 dieser Arbeit auseinandergesetzt.

aufweisen, als ob ihre Volumina verschieden wären. Elektrolysieren wir die beiden Kugeln kathodisch in einer Schwefelsäurelösung von gleicher Konzentration mit gleicher Stromstärke, so wird nach der Gleichung (31) der Unterschied der elektromotorischen Kräfte der Polarisation mit der Stromstärke mehr und mehr wachsen unter der Bedingung, daß der elektrolytisch gebildete Wasserstoff die Metalle nicht verläßt.

Was nun für verschiedene Metalle und gleiche elektromotorisch wirksame Stoffe gilt, wird offenbar für dasselbe Metall (z. B. Platin) und verschiedene Stoffe (z. B. *O*, *H*, *Cl* usw.) gelten.

Gehen wir jetzt zur Bestimmung der Größen $m_1$ und $m_2$ (Gleichung 28) über. Wovon hängt die Stoffmenge des Elektrodenvolums oder die durch das Elektrodenvolumen gegebene Elektrizitätsmenge ab? Man denke sich ein galvanisches Element, bestehend aus einer kleinen Wasserstoffelektrode und einer sehr großen Bleisuperoxydelektrode. Wieviel Strommenge kann man aus einem solchen Element herausbekommen? Ist der Widerstand des Kreises groß, so daß der bei Stromschluß verbrauchte Wasserstoff aus dem Inneren der Platinelektrode in das Elektrodenvolumen nachdiffundieren kann, so wird man offenbar eine der Wasserstoffmenge der Elektrode entsprechende Strommenge herausbekommen. Ist die Wasserstoffmenge bei langer Betätigung des Elementes verschwindend geworden, so nähert sich die EMK des Elementes dem Werte Null. Weil uns aber hier die Ladung des Elektrodenvolums interessiert, so müssen wir den Widerstand des Kreises so klein machen, d. h. die Platinwasserstoffelektrode so rasch entladen, daß durch Diffusion praktisch so gut wie kein Wasserstoff nachgeliefert werden kann. Ein Kriterium dafür, daß wir bei einem solchen Kurzschluß die minimale Strommenge, d. h. nur diejenige, die dem Elektrodenvolumen zukommt, herausbekommen haben, wird offenbar darin bestehen, daß wir mehrere Versuche ausführen, wo der Widerstand des Kreises von Fall zu Fall verkleinert wird. Gelingt es uns, bei zwei Versuchen gleiche Strommengen zu erhalten, trotzdem die Widerstände bei ihnen verschieden sind, so bedeutet dies, daß wir es mit der minimalen Strommenge, d. h. derjenigen, die dem Elektrodenvolumen zukommt, zu tun haben. Diese Strommenge ist aus der oszillographischen Zeitspannungskurve des Kurzschlusses von betreffendem galvanischen Element mit großer Genauigkeit berechenbar. Für den Kurzschluß einer gezwungenen Entladung [1]) gilt folgende Beziehung:

$$\pi = \pi_0 \cdot e^{-\gamma t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Hier bedeuten: $\pi$ die von der Zeit ($t$) abhängige Spannung des Kurzschlusses, $\pi_0$ die Spannung der Kette in stromlosem Zustand, $\gamma$ die aus dem Abklingen der Spannung experimentell bestimmbare Zeitkonstante des Kurzschlusses. Das Abklingen der Stromstärke $J$ ist somit durch den Ausdruck gegeben:

$$J = \frac{\pi_0}{W} e^{-\gamma t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

wo $W$ den Widerstand des Kreises darstellt. Die gesamte, durch das Elektrodenvolum gelieferte Strommenge $Q$ berechnet sich zu

$$Q = \frac{\pi_0}{W} \int_0^\infty e^{-\gamma t} = \frac{\pi_0}{W \cdot \gamma} \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Wird $\pi_0$ in Volt, $W$ in Ohm, $t$ in Sekunden gemessen, so resultiert $Q$ in Coulomb. Dividieren wir noch $Q$ durch $F = 96540$ Coulomb, so erhalten wir die der Elektrizitätsmenge $Q$ entsprechende Anzahl Grammäquivalente $M$:

$$M = \frac{Q}{F} = \frac{\pi_0}{W \cdot \gamma \cdot F} \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

Ist nun schließlich in einem konkreten Fall die stoffliche Konzentration ($C$) in Elektrodenvolumen bekannt, so ergibt sich für das Elektrodenvolumen ($V$) die Beziehung:

$$V = \frac{\pi_0}{W \cdot \gamma \cdot F \cdot C} \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

woraus sich $\delta_v$ berechnen läßt.

Ich besitze zurzeit noch keine schönen Experimente, die den obigen Beziehungen streng entsprechen. Jedoch will ich hier aus einem alten Experiment, das die gezwungene Entladung einer durch kurzen kathodischen Stromstoß mit Wasserstoff beladenen grobkristallinischen Platinelektrode wiedergibt, die Größenordnung von $\delta_v$ berechnen.

Der Kette

$$Pt\ (1\ \text{qcm}) \mid \underset{\longleftarrow}{28\,\%\ H_2SO_4} - KJ \mid J \mid Pt,$$

wo die Jodelektrode bei den Stromdichten der Versuche so gut wie unpolarisierbar war, wird ein kurzer Stromstoß in der Pfeilrichtung erteilt, wonach die Kette durch die oszillographische Meßschleifenanordnung kurz geschlossen bleibt [1]). In einem Falle (l. c. Kurve I, Fig. 282), in welchem der Widerstand des Meßschleifenkreises $W = 42{,}5$ Ohm ist, findet die Entladung der mit Wasserstoff beladenen Elektrode so schnell statt, daß die durch die Entladung gegebene Strommenge als die minimale angesehen werden darf. Aus dem Oszillogramm, das ich noch besitze, habe ich jetzt $\pi_0$ etwas genauer bestimmt, was für die hier unternommene Rechnung von großer Bedeutung ist. Berücksichtigt man nämlich genau die Korrektion für die Stromdichte des Stromstoßes durch Abziehung des durch die Spannungsschleife (= Nebenschluß

1) Reichinstein, Z. f. Elektroch. **16**, 924 (1910).

1) Osz. Mitt. III, l. c.

zur Zelle) fließenden Stromes, so folgt für die Stromstärke des Stromstoßes ein Wert von 0,010 Amp. (statt l. c. 0,017 Amp.), woraus sich für den Moment der Unterbrechung des Stromes eine Spannung von 0,568 Volt (statt l. c. 0,562 Volt) berechnet Eine äußerst kurze Zeit nach der Stromunterbrechung klingt die Spannung noch freiwillig ab, weil bei der Spannung 0,568 Volt noch Gasentwicklung stattfindet (die Jodelektrode wies gegen eine Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck, die in eine 28 prozentige Schwefelsäure tauchte, die Spannung 0,554 Volt auf). Weiter verläuft noch eine äußerst kurze Zeit nach der Stromunterbrechung die Spannung nicht nach der Exponentialfunktion (Gleichung 32), sondern nach einer logarithmischen Funktion [1]). Diese beiden Zeitstrecken, d. i. die der freiwilligen Entladung, sowie der gezwungenen logarithmischen, sind so klein im Vergleich mit der exponentiellen Strecke, daß sie vernachlässigt werden können. Es ergibt sich:

$$M = \frac{0{,}568 \cdot 0{,}4343}{42{,}5 \cdot 45{,}381 \cdot 96540} = 1{,}325 \cdot 10^{-9}.$$

Der $C$-Wert ist folgendermaßen berechnet worden: Aus der Nernstschen Gleichung der Konzentrationsketten läßt sich bestimmen, welchen Druck ($x$) im Gasraum die Spannung von 0,568 Volt im Moment der Stromunterbrechung entspricht:

$$0{,}568 - 0{,}554 = \frac{0{,}0575}{2} \log x,$$

$$x = 3{,}07.$$

Also im Moment der Stromunterbrechung hat die Untersuchungselektrode eine solche Spannung, welche ihr zukäme, falls sie sich mit Wasserstoff von 3,07 Atmosphärendruck im Gleichgewicht befände. Nun nimmt, wie bekannt, reines Platin bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck 2,19 Volumina Wasserstoff auf. Die Versuche von Hoitsema [2]) machen es wahrscheinlich, daß bei einer so kleinen Konzentration der gesamte Wasserstoff im Platin einatomig vorhanden ist. Stellt Wasserstoff von Atmospärendruck und 18 ° C eine 0,083651 n. Konzentration dar, so ist die mit dem Gasraum von Atmosphärendruck im Gleichgewicht befindliche, im Platin vorhandene Wasserstoffkonzentration gleich $2{,}19 \cdot 0{,}083651$ Grammäquivalent pro Liter. Aus der Verteilungskonstante Gasraum | Platin, die in diesem Falle wegen des doppeltgrößeren Moleküls im Gasraum als im Platin den Wert annimmt:

$$\frac{\sqrt{0{,}083651}}{2{,}19 \cdot 0{,}083651} = 1{,}5788$$

berechnet sich diejenige Wasserstoffkonzentration, die sich im Platin befände, falls es im Gleichgewicht mit Wasserstoff von Zimmertemperatur und einem Druck von 3,07 Atmosphären wäre. Es ergibt sich schließlich auf diese Weise:

$$\delta_v = 4{,}127 \cdot 10^{-5} \text{ mm}.$$

Dieser Wert ist schon so klein, daß er in anderen Fällen kaum noch kleiner sein dürfte. — Da nun andererseits die unten experimentell gefundene Ventilwirkung der Platinelektrode in Schwefelsäure auf stark verschiedene Elektrodenvolumina schließen läßt, so folgt daraus, daß meine dritte Vorstellung vom Elektrodenvolumen den Tatsachen am meisten entspricht: Dieser $\delta_v$-Wert ist nämlich eine Konstante, und es handelt sich hier um scheinbar verschiedene Elektrodenvolumina, d. h. um verschiedene Löslichkeit der elektromotorisch aktiven Stoffe in der Elektrode.

Leicht durchführbare Versuche können feststellen, inwieweit $\delta_v$ eine Konstante ist, und wenn dies in weitem Maße der Fall ist, dann können wir im absoluten Maß die Löslichkeit verschiedener Stoffe im Elektrodenvolumen in vielen Fällen durch die Beziehung feststellen:

$$C = \frac{\pi_0}{W \cdot \gamma \cdot F \cdot V} \quad \cdot \cdot \cdot \quad (37)$$

Bei der obigen Berechnung von $\delta_v$ ist stillschweigend angenommen, daß das zeitliche Abklingen der Spannung der Wasserstoffelektrode, d. h. die Kurzschlußpolarisation, nur durch die Verarmung der Wasserstoffkonzentration im Elektrodenvolumen gegeben ist, und nicht etwa durch die Anhäufung der $H^{\cdot}$-Ionen im Elektrodenvolum, was denselben Effekt hervorrufen könnte. Es wurde also angenommen, daß die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration im Elektrodenvolumen bei den Versuchsbedingungen viel höher war, als die Wasserstoffkonzentration. Anzustellende entsprechende Versuche müssen noch entscheiden, ob eine solche Annahme berechtigt ist. In der Jodelektrode ($Pt \mid KJ—J$) haben wir ein gutes Mittel, diese Beziehungen festzustellen: Man kann die Jod-, sowie die Jodionenkonzentration leicht variieren. Vertauscht man noch das Platinblech der Jodelektrode durch ein Palladiumblech, so kann noch der Einfluß des Systems $H — H^{\cdot}$, das sich in dem Elektrodenvolum der Jodelektrode mit dem System $J — J'$ im Gleichgewicht befindet, untersucht werden.

## Experimenteller Teil.

### Vorwort.

In folgendem soll in erster Linie die chemische Polarisation der umkehrbaren Elektrode von einem neuen Gesichtspunkt aus untersucht werden.

Wir sahen oben, daß die Tatsache, daß gleiche Strommengen in gleicher Zeit an einer

1) Vergl. l. c. S. 923.

2) Hoitsema, Palladium und Wasserstoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **17** (1895).

Elektrode $Pt \mid H_2\, SO_4$ verschiedene Polarisationen hervorrufen, je nachdem sie kathodisch oder anodisch behandelt wird, noch nicht auf verschieden schnelle chemische Reaktionen zurückgeführt werden kann. Die Gleichung (31) erlaubt, die verschiedenen $\pi$-Werte durch die Größen $V$, $a$, $n_1$ zu erklären. Man sah weiter, daß der Begriff des Elektrodenvolums sich gut zu einer solchen Erklärung eignet. Sind an einer solchen Elektrode die $V$-Werte für beide Stromrichtungen verschieden, so muß eine solche Elektrode bei Wechselstrom Ventilwirkung aufweisen. Diese Ventilwirkungserscheinung ist unten experimentell gefunden worden.

Abstrahieren wir weiter von Diffusionserscheinungen, so wird der Unterschied zwischen Konzentrationspolarisation und chemischer Polarisation darauf hinauslaufen, daß bei Konzentrationspolarisation die gesamte durchgegangene Strommenge für die Polarisation maßgebend ist, während chemische Polarisation, wo ein Teil der durch den Strom bewirkten stofflichen Beladung des Elektrodenvolums eine chemische Umsetzung erleidet, sich so äußern muß, als ob ein Teil der durchgeschickten Strommenge für die Polarisation verloren gegangen ist (Differentialgleichung 17). Die hier angewandte Methode der Konstruktion der dynamischen Charakteristiken aus den oszillographisch aufgenommenen Stromzeit- und Spannungszeitkurven erlaubt dieses experimentum crucis durchzuführen.

Ich will in nächster Zeit die anderen, hier angedeuteten Problemata experimentell behandeln.

## Versuchsmethode und Versuchsanordnung.

Diese Untersuchung ist mit dem gleichen Oszillographen von Siemens & Halske ausgeführt worden, den ich bei meiner dritten oszillographischen Untersuchung benutzt habe.

Als Spannungsschleife diente die empfindliche Meßschleife des Oszillographen (Empfindlichkeit: 0,000 40 Amp/mm Ausschlag). Ueber die Einzelheiten des Oszillographen, sowie über die Korrektur der Spannungsmessung verweise ich auf meine früheren Publikationen.

Die Versuchsmethode wurde für die bevorstehende Untersuchung insofern abgeändert, daß, im Gegensatz zu den bisher ausgeführten oszillographischen Spannungsmessungen, die Vergleichselektrode sich außerhalb des Hauptstromkreises befand, durch welchen der gesamte Strom der äußeren Stromquelle floß. Der elektrolytische Trog ($Z$, Fig. 1) bestand bei allen hier beschriebenen Versuchen aus drei Elektroden: $H$ Hilfselektrode, $U$ die eigentliche Untersuchungselektrode und $V$ die Vergleichselektrode, die sich in einer Tonzelle befand und zur Spannungsmessung von $U$ diente. Der Hauptstrom floß nur durch $H$ und $U$. Die zu $V$ gerichtete Fläche von $U$ war immer gut paraffiniert. Man sieht, daß die Anordnung zur Spannungsmessung Aehnlichkeiten mit der Fuchsschen Methode besaß, wo, wie bekannt, ein Hebel der Vergleichselektrode hinter die isolierte Fläche der Untersuchungselektrode taucht. Der hier angewandten Meßvorrichtung hängen somit auch die Nachteile der Fuchsschen Methode[1]) an. Diesem Umstand ist unten Rechnung getragen. Die Isolierung der Vergleichselektrode aus dem Hauptstromkreis hat folgende Vorteile:

1. Es ist wichtig, die Vergleichselektrode nicht zu stark zu belasten. Die hier benutzte Anordnung erlaubt also mit viel kleinerem $V$ auszukommen, ohne daß die Vergleichselektrode merkliche Polarisation aufweist.

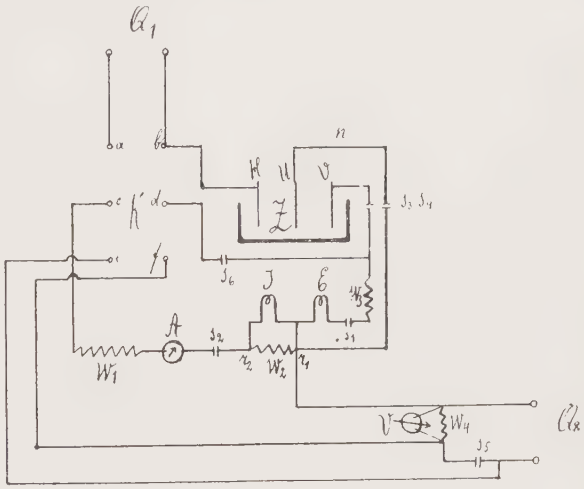



Fig. 1.

2. Bei den meisten Versuchen ist die Polarisationskapazität von $U$ ziemlich klein, wodurch eine sehr genaue Messung des Widerstandes des Elektrolyten ohne komplizierte Vorrichtungen unmöglich ist. Die Bestimmung des Spannungsabfalles über dem Elektrolyten bei Stromdurchgang ist mit desto größeren Fehlern behaftet, je größer die Stromstärke ist. Für die hier benutzte Anordnung ist es nur nötig, den Widerstand zwischen $U$ und $V$, wo ein sehr schwacher Strom fließt, zu kennen, und nicht den zwischen $H$ und $U$, wo der Hauptstrom fließt.

3. Diese Methode erlaubt als $H$ eine der $U$ ähnliche Elektrode zu benutzen, was von großer Wichtigkeit ist. Wir ersehen dies am besten aus einem gedachten Falle, wo $H$ und $U$ nicht ähnlich sind. Es sei $H$ eine Bleisuperoxydelektrode von großer Ladungskapazität und $U$ eine kleine Platinelektrode, und es werde die dynamische Charakteristik von $U$ gesucht, wenn $H$ und $U$ in verdünnte Schwefelsäure tauchen. Dort, wo der sinusförmige Wechselstrom seinen größten Wert hat, ist der Wider-

1) Haber, Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, (1901).

stand des Kreises am kleinsten und jetzt steht der Zelle $H \mid H_2SO_4 \mid U$ nichts im Wege, sich als ein stromlieferndes System zu betätigen, wodurch in unserem Falle $U$ schließlich eine Sauerstoffbeladung von einem Potential, das demjenigen von $H$ nahekommt, erhalten wird. Das Resultat ist, daß wir bei solchen Bedingungen nur die dynamische Charakteristik einer bestimmten (sehr hohen!) Vorbeladung von $U$ erhalten können und nicht etwa die Charakteristik einer „leeren" Untersuchungselektrode. Wird dagegen hier als $H$ eine der $U$ etwa ähnliche Elektrode benutzt und als $V$ eine Elektrode: Tonzelle $\mid Pt \mid KJ \mid J$, die die Eigenschaft besitzt, daß sie unpolarisierbar ist, und daß ihr Potential so gut wie in der Mitte zwischen dem Gleichgewichtspotential der Sauerstoff- und der Wasserstoffelektrode liegt, wird weiter berücksichtigt (Fig. 1), daß der Stromkreis, der $V$ mit $U$ in Verbindung bringt, einen ziemlich erheblichen Widerstand $W_3$ besitzt, so wird es plausibel, daß die Nachteile der Vorbeladung von $U$ hier ausgeschlossen sind. In Fig. 1 bedeuten weiter:

$Q_1$ = städtische Wechselstromquelle von 50 Volt und 50 Perioden in der Sekunde,
$Q_2$ = einige Akkumulatoren zur Eichung des Oszillographen,
$K$ = Kommutator,
$W_1$ = einen Lampenwiderstand,
$W_2$ = selbstinduktionsfreien, verschiebbaren Nikolinwiderstand zu dem die Stromschleife des Oszillographen ($J$) als Nebenschluß dient,
$E$ = die empfindliche Spannungsschleife des Oszillographen,
$W_3$ = einen geeichten selbstinduktionsfreien Serienwiderstand; seine Größe ist unten mit „Zuschaltung" bezeichnet,
$W_4$ = ein Widerstand von 0,312 Ohm zur Eichung von $E$.
$A$ = ein selbstinduktionsfreier Wechselstromamperemeter,
$V$ = ein Präzisionsvoltmeter mit einer Spiegelskala,

$s_1$, $s_2$, $s_3$, $s_4$, $s_5$ und $s_6$ = Stromschlüssel.

Werden $c\,d$ mit $a\,b$ in Verbindung gesetzt, die Schlüssel $s_1$, $s_2$, $s_3$, $s_4$ geschlossen und $s_5$, $s_6$ offen gelassen, dann sind der Hauptstromkreis $Q_1\,b\,H\,U\,n\,W_2\,A\,W_1\,c\,a\,Q_1$, sowie die zwei Nebenkreise $V\,U\,n\,r_1\,E\,W_3\,V$ und $W_2\,r_1\,J\,r_2\,W_2$ geschlossen.

Zur Eichung von $E$ werden $c\,d$ mit $e\,f$ verbunden, $s_5$, $s_1$, $s_6$ geschlossen und $s_3$, $s_4$, $s_2$ geöffnet; zur Eichung von $J$ $s_2$ geschlossen und $s_1$, $s_3$, $s_4$, $s_5$, $s_6$ geöffnet. $U$ — $V$ können noch mit einer Anordnung zur Widerstandsbestimmung kombiniert werden, was in Fig. 1 nicht angegeben ist. Es ist noch zu bemerken, daß bei dieser Versuchsanordnung $E$ nicht bloß die Spannung von $V$ gegen $U$ mißt, sondern diese vermehrt um den Spannungsabfall über den Drahtwiderstand $U\,n\,r_1 = 0{,}130$ Ohm, der sich im Hauptstromkreis befindet. Diese Spannungskorrektur ist unten überall ausgeführt worden und die auf diese Weise korrigierte Spannung mit $E\,c$ bezeichnet, während der Korrektionsfaktor [1]), der dem Elektrolytenwiderstand $V - U$ zukommt, unten mit $K\,f$ bezeichnet ist. Bei der Versuchsreihe, wo als $U$ die Bleielektrode diente, ist $r_1$ mit Hilfe eines kurzen dicken Drahtes direkt mit $U$ verbunden, so daß die $U\,n\,r_1$-Korrektur nicht nötig war. Bei den Kupferversuchen ist in einem Falle $r_1$ kurz mit $U$ verbunden worden, um den $U\,n\,r_1$-Widerstand auf diese Weise nachzuprüfen. Die Nullinie auf den Oszillogrammen ist durch eine oder beide Meßschleifen in stromlosem Zustand bei eingeschaltetem Elektromagnet geschrieben worden.

Die Versuche sind folgendermaßen ausgeführt worden:

Durch $H\,Z\,U$ wird ein Wechselstrom von einer solchen Stärke geschickt, bei welcher noch keine Zersetzung stattfindet, z. B. keine Gasentwicklung. Nur bei den Nickelversuchen fand die chemische Zersetzung (einseitig verlaufende Vorgänge) statt. Nach Feststellung der Abwesenheit der stofflichen Zersetzung wurde der Motor der photographischen Trommel des Oszillographen in Gang gesetzt und gleichzeitig die Strom- und die Spannungskurve der Untersuchungselektrode aufgenommen. Hierauf wurde die effektive Stromstärke des Wechselstromes vermindert und auf demselben Oszillogramm die entsprechenden Kurvenpaare $E\,II$ und $J\,II$ wieder aufgenommen usw. Nach Ausführung dieser Operation für einige effektive Stromdichten ist man zur Eichung der Meßschleifen übergegangen, ohne natürlich $W_2$ und $W_3$ zu verändern und erhielt so die Stromeichungslinie $NJ$ und Spannungseichungslinie $NE$. Zur Erleichterung der Ausmessung der Oszillogramme sind die entsprechenden Strom- und Spannungskurven mit gleichem Vorzeichen nicht zu gleicher Seite der Nullinie, sondern zu entgegengesetzten Seiten derselben aufgenommen worden. Aus einem Paar entsprechender $E$ — $J$-Kurven ist je eine Charakteristik konstruiert worden, z. B.

aus $E\,I$ und $J\,I$ Charakteristik $I$,
„ $E\,II$ „ $J\,II$ „ $II$ usw.

Eine volle Wechselstromperiode dauerte 0,02 Sekunde, was bei verschiedenen Oszillogrammen zwischen 25 und 40 mm der Abszissen ausmachte.

## Beschreibung der Versuchsreihen.

A) Das Oszillogramm (Fig. 2) gibt die Behandlung der Elektrode

1) Vergl. Osz. Mitt. III, l. c.

*Pb* (8 qcm) | 0,07 n. $PbNO_3$ + 1 n. $HNO_3$ mit Wechselstrom bei zwei verschiedenen effektiven Stromdichten wieder. Der Widerstand des Spannungsschleifenkreises betrug 90,5 Ohm (Zuschaltung, $W_3$ in Fig. 1, 70, Meßschleife mit der Zuleitung 18,8 und elektrolytischer Widerstand zwischen $U$ und $V$ in Fig. 1 1,7 Ohm), $NJ$ = 7,5 mm = 0,50 Amp. und $NE$ = 13,0 mm = 0,5 Volt. Aus diesen Daten berechnet sich $Kf$ = 1,02 und 1 mm $E$ = 0,03917 Volt; 1 mm $J$ = 0,0666 Amp. Aus den Kurven $EI$ und $JI$ ist die dynamische Charakteristik $I$ in der folgenden Fig. 3 konstruiert worden.

B) Das Oszillogramm (Fig. 4) gehört einer Elektrode

*Cu* (12 qcm) | 1 n. $CuSO_4 \cdot 5$ aq + 1 n. $H_2SO_4$.

Den größten, hier benutzten effektiven Stromdichten entsprechen die Kurven $EII$ und $JII$. $EIIc$ ist die Spannung bei der Bedingung, daß der Drahtwiderstand $Unr_1$ ausgeschaltet war.

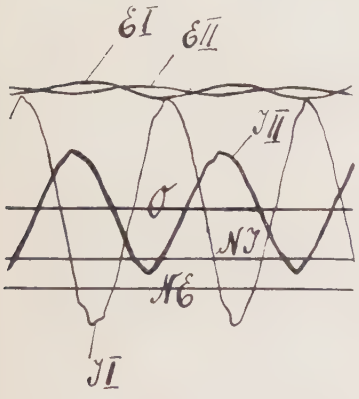



Fig. 2.

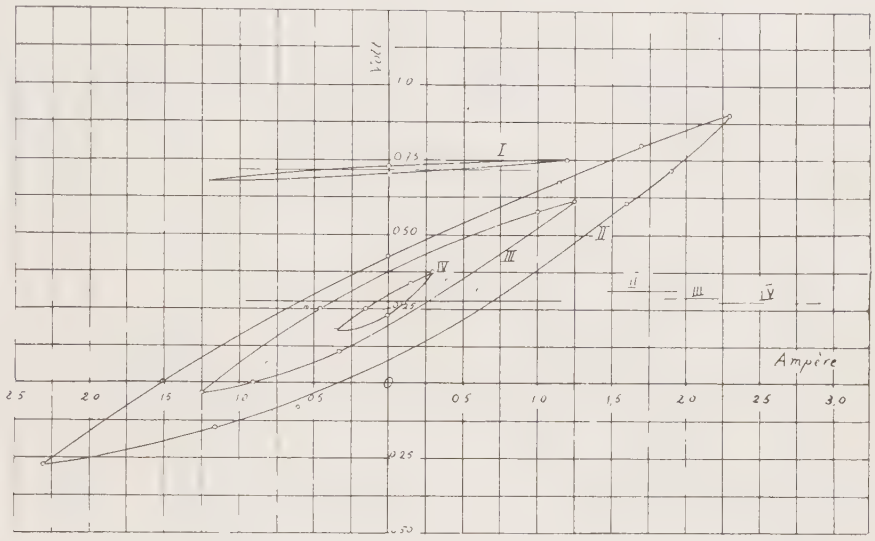



Fig. 3.

Tabelle 1.

| $E_1$ mm | $J_1$ mm | $E_1$ Volt | $J_1$ Amp. | $Ec$ Volt |
|---|---|---|---|---|
| 4,3 | 6 | 0,168 | 0,6 | 0,091 |
| 7,5 | 11,5 | 0,294 | 1,15 | 0,145 |
| 14,5 | 23,0 | 0,569 | 2,3 | + 0,270 |
| 5,0 | 15,0 | 0,196 | 1,5 | 0,001 |
| — 4,5 | + 5,5 | — 0,176 | 0,55 | — 0,249 |
| — 11,0 | 0 | — 0,431 | 0,0 | — 0,432 |
| — 21,0 | — 11,5 | — 0,824 | — 1,15 | — 0,675 |
| — 26 | — 17,0 | — 1,021 | — 1,7 | — 0,800 |
| — 30,5 | — 23,0 | — 1,197 | — 2,3 | — 0,899 |
| — 24,5 | — 19,0 | — 0,962 | — 1,9 | — 0,715 |
| — 20,5 | — 16,0 | — 0,805 | — 1,6 | — 0,597 |
| — 10 | — 6 | | | |
| $E_2$ | $J_2$ | $E_2$ | $J_2$ | $Ec_2$ |
| — 21,0 | — 12,5 | — 0,824 | — 1,25 | — 0,662 |
| — 17,8 | — 10,0 | — 0,699 | — 1,0 | — 0,569 |
| — 10,0 | — 4,0 | — 0,392 | — 0,4 | — 0,341 |
| — 2,5 | + 3,2 | — 0,098 | + 0,32 | — 0,140 |
| + 3,0 | + 9,0 | 0,117 | 0,9 | 0,001 |
| + 5,0 | + 12,5 | 0,196 | 1,25 | 0,034 |
| + 1,0 | + 8,0 | 0,039 | 0,8 | — 0,065 |
| — 5,0 | + 4,5 | — 0,196 | 0,45 | — 0,255 |
| $E_3$ | $J_3$ | $E_3$ | $J_3$ | $Ec_3$ |
| — 9 | — 1,5 | — 0,353 | — 0,15 | — 0,333 |
| — 10,5 | — 3,0 | — 0,412 | — 0,3 | — 0,373 |
| — 7,0 | — 1,0 | — 0,274 | — 0,1 | — 0,262 |
| — 5,8 | 0 | — 0,227 | 0,0 | — 0,228 |
| — 3,5 | + 3,0 | — 0,137 | 0,3 | — 0,176 |
| — 7,8 | — 0,5 | — 0,306 | — 0,05 | — 0,299 |
| — 5,8 | + 1,5 | — 0,227 | 0,15 | — 0,248 |

Diese Kurve diente zur Kontrolle von $Unr_1$: sie liefert einen Wert für die maximale Spannung = 0,903 Volt, während aus $EII$ mit Hilfe von $Unr_1$ = 0,130 Ohm dieser Wert sich zu 0,899 Volt ergibt. Diese Uebereinstimmung kann in unserem Falle als befriedigend betrachtet werden. Der Widerstand des Spannungsschleifenkreises ist 91,2 Ohm (Zuschaltung 70, Meßschleife mit Zuleitung 18,8, Zelle zwischen $V$ und $U$ 2,4 Ohm), $NJ$ = 5,2 mm = 0,52 Amp.

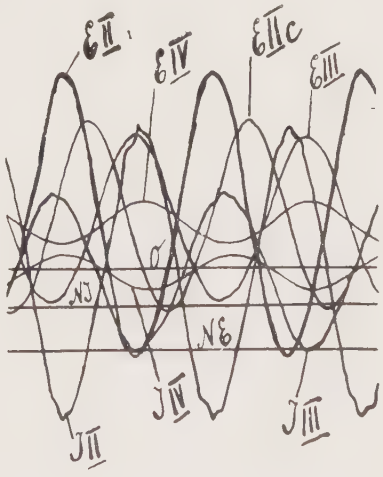



Fig. 4.

$NE = 13{,}5 = 0{,}52$ Volt. Es folgt $Kf = 1{,}02$ und 1 mm $E = 0{,}039270$ Volt, 1 mm $J = 0{,}100$ Amp. Die Ausmessung dieser Kurven ist in

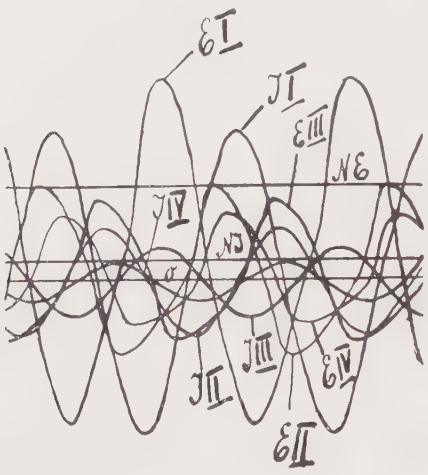



Fig. 5.

der Tabelle 1 gegeben. $E\,II\,c$, $E\,III\,c$ und $E\,IV\,c$ geben die korrigierten Spannungen an,

$$E\,II\,c = E\,II - (J\,II \cdot 0{,}13).$$

keine Gasentwicklung bei den hier benutzten Stromdichten lieferte. Der Widerstand des Spannungskreises bestand aus 99,6 Ohm (Zuschaltung 80, Widerstand der Meßschleife mit der Zuleitung 18,8, Zellenwiderstand zwischen $V$ und $U$ 0,8 Ohm). Und somit ist $Kf = 1{,}00$:

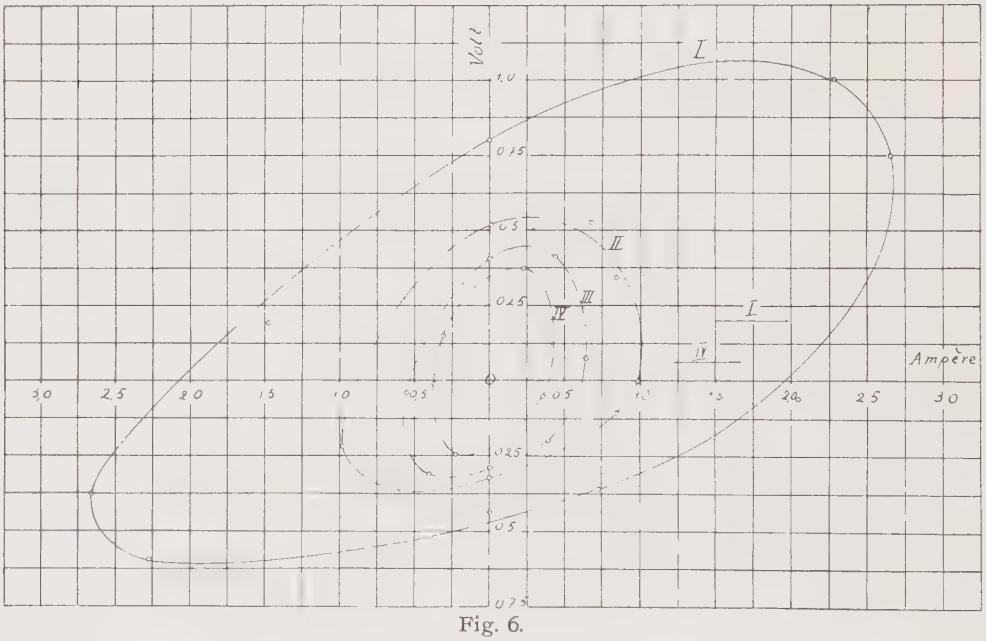



Fig. 6.

Schließlich sind aus diesen Kurven die Charakteristiken *II*, *III* und *IV* (Fig. 3) konstruiert.

C) Das Oszillogramm (Fig. 5) entspricht einer Elektrode

$$Pt\ (4\ \text{qcm}) \mid 28\ \%\ H_2SO_4.$$

Ihre Rückseite (d. h. die zu $V$ gerichtete Fläche) war mit Glas überzogen. Die Elektrode ist aus gewöhnlichem käuflichen Platin bereitet worden. Sie wurde so lange im Wechselstrom elektrolysiert, daß ihre Oberfläche zerstäubte und keine Gasentwicklung bei den hier benutzten Stromdichten lieferte. Der Widerstand des Spannungskreises bestand aus 99,6 Ohm (Zuschaltung 80, Widerstand der Meßschleife mit der Zuleitung 18,8, Zellenwiderstand zwischen $V$ und $U$ 0,8 Ohm). Und somit ist $Kf = 1{,}00$:

$NJ = 3{,}7$ mm $= 0{,}42$ Amp.,
$NE = 15{,}0$ „ $= 0{,}60$ Volt,

1 mm $J = 0{,}1135$ Amp.
1 mm $E = 0{,}0400$ Volt.

Die Ausmessung der Kurven lieferte die Tabelle 2 und die Charakteristiken (Fig. 6).

D) Das Oszillogramm Fig. 7 gibt die Wiederholung der vorigen Versuchsreihe an. Der Widerstand des Meßschleifenkreises bestand aus 119,7 Ohm (Zuschaltung 100, Meßschleifenwider-

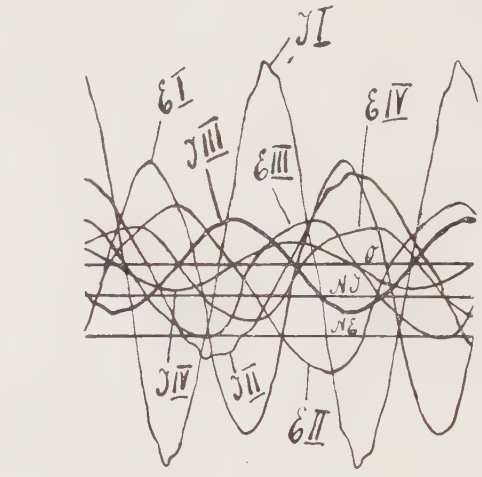



Fig. 7.

Tabelle 2.

| $E_1$ mm | $J_1$ mm | $J_1$ Amp. | $E_1$ Volt | $Ec$ Volt |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 13 | 1,475 | 0,000 | — 0,182 |
| 18 | 23,5 | 2,667 | 0,720 | 0,382 |
| 22 | 20 | 2,270 | 0,880 | 0,594 |
| 11 | 0 | 0,000 | 0,440 | 0,440 |
| + 6,5 | — 6,5 | — 0,737 | 0,260 | 0,351 |
| 0 | — 13,0 | — 1,475 | 0,000 | 0,182 |
| — 5 | — 18 | — 2,043 | — 0,200 | + 0,06 |
| — 27 | — 23,5 | — 2,667 | — 1,080 | — 0,742 |
| — 32 | — 20 | — 2,270 | — 1,280 | — 1,000 |
| — 20 | 0 | 0,000 | — 0,800 | — 0,800 |
| — 8,5 | + 8,5 | 0,964 | — 0,340 | — 0,465 |
| $E_2$ | $J_2$ | $J_2$ | $E_2$ | $Ec_2$ |
| — 8,0 | 0 | 0,000 | — 0,320 | — 0,320 |
| 0 | 7,5 | 0,851 | 0,000 | — 0,110 |
| 3 | 8,5 | 0,964 | 0,120 | — 0,005 |
| 16 | 6 | 0,681 | 0,640 | + 0,552 |
| 13 | 0 | 0,000 | 0,520 | + 0,520 |
| 5 | — 5 | — 0,567 | 0,200 | + 0,272 |
| — 9 | — 8,5 | — 0,964 | — 0,360 | — 0,235 |
| 11 | 7,5 | 0,851 | 0,440 | + 0,31 |
| $E_3$ | $J_3$ | $J_3$ | $E_3$ | $Ec_3$ |
| — 4 | — 5 | — 0,567 | — 0,160 | — 0,087 |
| — 9 | — 3,5 | — 0,397 | — 0,360 | — 0,310 |
| — 7,5 | 0 | 0,000 | — 0,300 | — 0,300 |
| — 3,5 | + 3,5 | 0,397 | — 0,140 | — 0,192 |
| + 4 | + 6 | 0,681 | 0,160 | + 0,07 |
| 12 | 4 | 0,454 | 0,480 | + 0,422 |
| 10 | 0 | 0,000 | 0,400 | + 0,400 |
| $E_4$ | $J_4$ | $J_4$ | $E_4$ | $Ec_4$ |
| 0 | 3 | 0,340 | 0,000 | — 0,044 |
| 10 | 2 | 0,227 | 0,400 | 0,370 |
| 2,8 | — 2,8 | — 0,317 | 0,112 | 0,152 |
| — 1,5 | — 3,1 | — 0,351 | — 0,060 | — 0,015 |
| — 1,2 | — 2 | — 0,227 | — 0,28 | — 0,251 |

Tabelle 3.

| $E_1$ mm | $J_1$ mm | $J_1$ Amp. | $E_1$ Volt | $Ec$ Volt |
|---|---|---|---|---|
| — 23 | — 31,5 | — 3,15 | — 1,253 | — 0,844 |
| 0 | — 20 | — 2 | 0,000 | 0,260 |
| + 6 | — 6 | — 0,6 | 0,327 | 0,405 |
| 11 | 2 | + 0,2 | 0,599 | 0,573 |
| 16 | 26 | + 2,6 | 0,872 | 0,534 |
| 14 | 31 | + 3,1 | 0,763 | 0,360 |
| — 10 | + 10 | + 1 | — 0,545 | — 0,675 |
| — 26 | — 25 | — 2,5 | — 1,417 | — 1,092 |
| $E_2$ | $J_2$ | $J_2$ | $E_2$ | $Ec_2$ |
| — 7 | + 7 | 0,70 | — 0,381 | — 0,472 |
| — 13 | 0 | 0,0000 | — 0,708 | — 0,708 |
| — 17 | — 11,5 | — 1,15 | — 0,926 | — 0,777 |
| — 15 | — 14,0 | — 1,4 | — 0,817 | — 0,635 |
| 0 | — 10 | — 1 | 0,000 | + 0,130 |
| + 4 | — 4 | — 0,4 | 0,218 | 0,270 |
| + 9 | 9 | + 0,9 | 0,490 | 0,373 |
| 4 | 14,5 | + 1,45 | 0,218 | 0,029 |
| $E_3$ | $J_3$ | $J_3$ | $E_3$ | $Ec_3$ |
| — 5 | + 5 | 0,5 | — 0,272 | — 0,337 |
| — 10 | 0 | 0 | — 0,545 | — 0,545 |
| — 12 | — 3 | — 0,3 | — 0,654 | — 0,615 |
| — 9 | — 7 | — 0,7 | — 0,490 | — 0,399 |
| + 3,5 | — 3,5 | — 0,35 | 0,190 | 0,236 |
| + 7 | 4 | 0,4 | 0,381 | 0,329 |
| + 2 | + 7 | 0,7 | 0,109 | 0,018 |
| $E_4$ | $J_4$ | $J_4$ | $E_4$ | $Ec_4$ |
| — 3 | + 3 | 0,3 | — 0,163 | — 0,202 |
| — 7 | 1,5 | 0,15 | — 0,381 | — 0,401 |
| — 9 | — 0,8 | — 0,08 | — 0,490 | — 0,480 |
| — 3 | — 4 | — 0,4 | — 0,163 | — 0,111 |
| 3 | — 3 | — 0,3 | 0,163 | 0,202 |
| 6 | + 1,5 | + 0,15 | 0,327 | 0,307 |
| 1,0 | 4 | 0,4 | 0,054 | 0,002 |

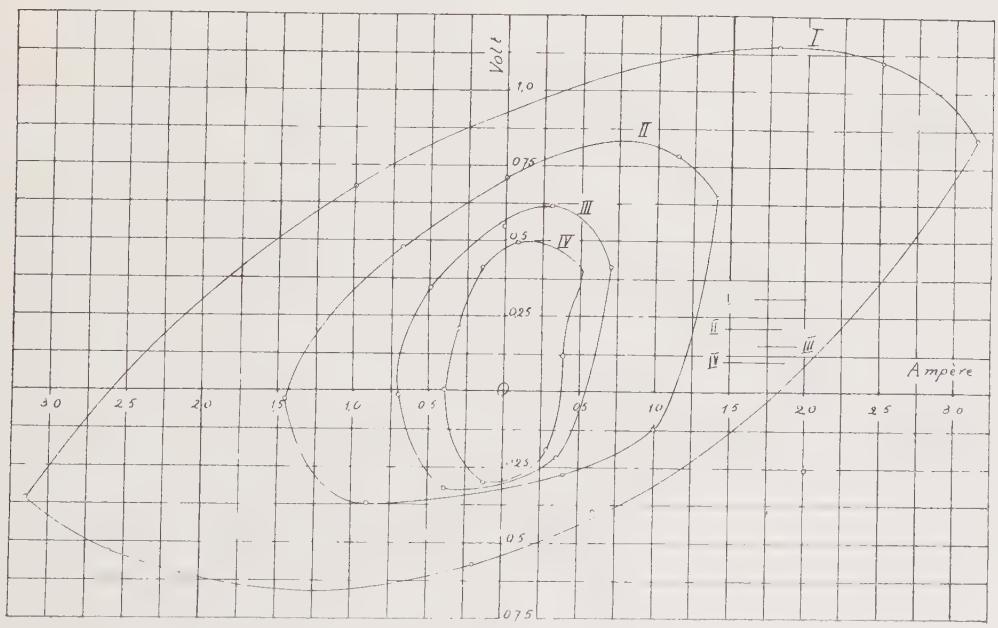



Fig. 8.

stand mit Zuleitung 18,8, Zellenwiderstand 0,9 Ohm), woraus $Kf = 1{,}00$ ist.

$NE = 11$ mm $= 0{,}6$ Volt,
$NJ = 5$ „ $= 0{,}5$ Amp.
1 mm $J = 0{,}100$ Amp.,
1 „ $E = 0{,}0545$ Volt.

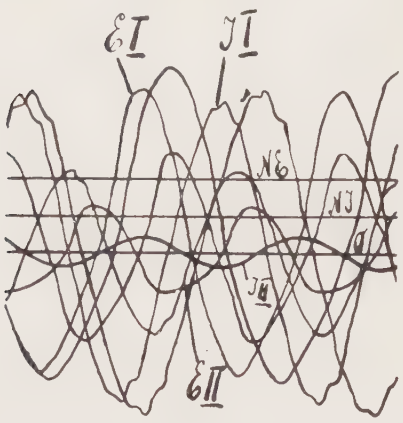



Fig. 9.

Die Ausmessung dieser Kurven lieferte die Tabelle 3 und die Charakteristiken (Fig. 8).

Tabelle 4.

| $E_1$ mm | $J_1$ mm | $E_1$ Volt | $J_1$ Amp. | $Ec$ Volt |
|---|---|---|---|---|
| — 22 | — 24 | — 1,128 | — 2,181 | — 0,845 |
| — 26 | — 17 | — 1,333 | — 1,545 | — 1,132 |
| — 13 | + 4 | — 0,666 | 0,363 | — 0,714 |
| — 8 | + 8 | — 0,414 | 0,727 | — 0,508 |
| 0 | 15 | 0,000 | 1,363 | — 0,177 |
| 15,5 | 24 | 0,795 | 2,181 | 0,511 |
| 18,5 | 19 | 0,949 | 1,727 | 0,724 |
| 7,0 | — 7,0 | 0,359 | — 0,636 | 0,276 |
| $E_2$ | $J_2$ | $E_2$ | $J_2$ | $Ec_2$ |
| — 12 | — 13 | — 0,615 | — 1,181 | — 0,462 |
| — 14 | — 11 | — 0,718 | — 0,999 | — 0,588 |
| — 11 | — 3 | — 0,564 | — 0,272 | — 0,528 |
| — 6 | + 6 | — 0,307 | 0,545 | — 0,378 |
| + 9 | + 13 | + 0,461 | 1,181 | 0,308 |
| + 16 | + 9 | 0,820 | 0,818 | 0,714 |
| + 6 | — 6 | 0,307 | — 0,545 | 0,378 |
| $E_3$ | $J_3$ | $E_3$ | $J_3$ | $Ec_3$ |
| + 2 | — 2 | 0,102 | — 0,181 | 0,126 |
| 0 | — 2,1 | 0,000 | — 0,190 | 0,024 |
| — 7,5 | — 1 | — 0,384 | — 0,090 | — 0,373 |
| — 6,8 | 0 | — 0,348 | 0,000 | — 0,348 |
| — 2,2 | + 2,2 | — 0,112 | 0,200 | — 0,138 |
| + 4,5 | + 2,8 | 0,230 | + 0,254 | 0,197 |
| + 6,0 | + 2,1 | 0,307 | 0,190 | 0,283 |

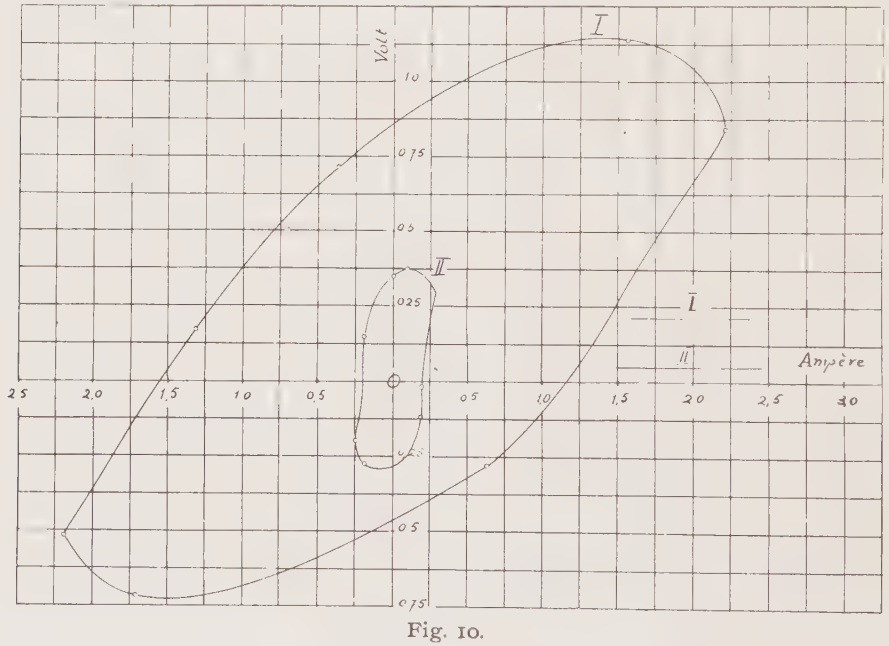



Fig. 10.

E) Das Oszillogramm Fig. 9 entspricht einer Elektrode *Pt* (1 qcm) 28 % $H_2SO_4$. Die Elektrode bestand aus chemisch reinem Platin (Heraeus). Vor der Zerstäubung sah ihre vom Glas freie, zu *H* gerichtete Oberfläche grobkristallinisch aus. Im zerstäubten Zustande schien ihre Oberfläche dunkler als die des nicht chemisch reinen Platins zu sein. Der Widerstand des Meßschleifenkreises betrug bei der Aufnahme der Kurven *EI* und *EII* (nur diese zwei Versuche wurden quantitativ verwertet) 119,8 Ohm (Zuschaltung 100, Widerstand der Meßschleife mit der Zuleitung 18,8 und Zellenwiderstand 1,0 Ohm). $Kf = 1{,}00$.

$NE = 11{,}7$ mm $= 0{,}6$ Volt,
$NJ = 5{,}5$ „ $= 0{,}5$ Amp.
1 mm $E = 0{,}0513$ Volt,
1 „ $J = 0{,}0909$ Amp.

Die Ausmessung der Kurven *I* und *II* lieferte die Tabelle 4 und die Charakteristiken (Fig. 10).

F) Das Oszillogramm Fig. 11 gehört den Versuchen mit der Elektrode *Ni* (4 qcm) verd. $NiSO_4$-Lösung + 28 % $H_2SO_4$ an. Während der Wechselstromelektrolyse findet an der Nickelelektrode Gasentwicklung statt. Der Widerstand des Meßschleifenkreises bestand aus 120 Ohm (Zuschaltung 100, Meßschleifenwiderstand mit der Zuleitung 18,8 und Zellenwiderstand 1,2 Ohm). $Kf = 1{,}00$.

Hier ist $e_0$ die Spannungshalbachse (= maximale Spannung). Es folgt weiter, daß die dynamische Charakteristik eines elektrostatischen Kondensators symmetrisch zu den $E$- und $J$-Achsen gebaut ist: Ist $E = e_0$, dann ist $J = 0$ und bei $J = i_0$ ist $E = 0$. Eine Unsymmetrie gegen $E$- und $J$-Achsen kann der Charakteristik nur dann zukommen, wenn der Kondensator mit einem Ohmschen Widerstand parallel oder hinter-

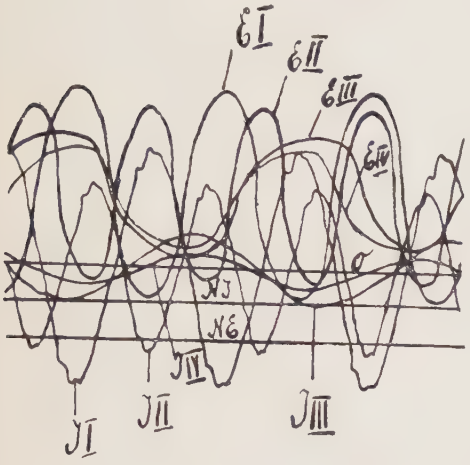



Fig. 11.

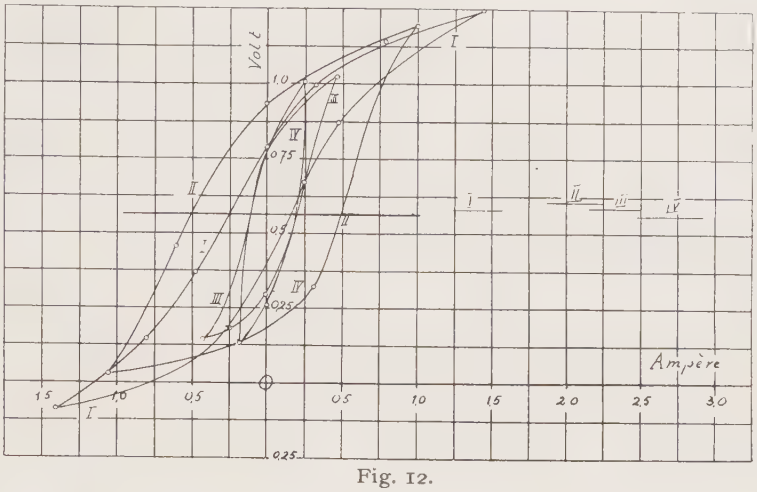



Fig. 12.

$NJ = 6{,}0$ mm $= 0{,}48$ Amp.,
$NE = 11{,}5$ „ $= 0{,}6$ Volt.
1 mm $J = 0{,}0800$ Amp.,
1 „ $E = 0{,}0522$ Volt.

Die Resultate der Ausmessung dieser Kurven sind in der Tabelle 5 und in der Fig. 12 wiedergegeben.

Die Gleichung eines elektrostatischen Kondensators

$$C_2 = \frac{Q}{E} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

wo $C_2$ seine Kapazität, $Q$ die Strommenge und $E$ seine Spannung bedeuten, ergibt für einen sinusförmigen Wechselstrom

$$J = i_0 \sin \omega t,$$

wo $J$ die momentane, zu der Zeit $t$ und $i_0$ die maximale Stromamplitude ist, die Beziehung[1])

$$\left(E^2 \left| \frac{{i_0}^2}{{C_2}^2 \cdot \omega^2}\right.\right) + \frac{J^2}{{i_0}^2} = 1 \quad . \quad . \quad (39)$$

Daraus geht hervor, daß die $E-J$-Funktion (dynamische Charakteristik), durch eine Ellipse darstellbar ist, deren Halbachsen $\frac{i_0}{C_2 \cdot \omega}$ und $i_0$ sind. Sind uns diese Halbachsen bekannt, so können wir leicht den Wert von $C_2$ berechnen:

$$C_2 = \frac{i_0}{e_0 \cdot \omega} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Tabelle 5.

| $E_1$ mm | $J_1$ mm | $E_1$ Volt | $J_1$ Amp. | $Ec$ Volt |
|---|---|---|---|---|
| + 6 | — 6 | 0,313 | — 0,480 | 0,375 |
| 20 | 4 | 1,044 | 0,320 | 1,002 |
| 27,5 | 18 | 1,435 | 1,440 | 1,248 |
| 18 | 6 | 0,939 | 0,480 | 0,877 |
| + 3 | — 3 | 0,156 | — 0,240 | 0,187 |
| — 5 | — 17,5 | — 0,261 | — 1,400 | — 0,079 |
| + 1 | — 10 | + 0,052 | — 0,800 | 0,156 |
| $E_4$ | $J_4$ | $E_4$ | $J_4$ | $Ec_4$ |
| 5 | 0 | 0,261 | 0,000 | 0,261 |
| 3,1 | 2,1 | 0,161 | 0,168 | 0,140 |
| 16 | 0 | 0,835 | 0,000 | 0,835 |
| 19 | — 3,0 | 0,991 | — 0,240 | 0,023 |
| 15,5 | — 2,5 | 0,809 | — 0,200 | 0,835 |
| 6,5 | — 1,0 | 0,339 | — 0,080 | 0,349 |
| 5 | 0 | 0,261 | 0,000 | 0,261 |
| $E_2$ | $J_2$ | $E_2$ | $J_2$ | $Ec_2$ |
| + 2,2 | — 2,2 | 0,114 | — 0,171 | 0,137 |
| — 2,0 | — 13,1 | — 0,104 | — 1,048 | 0,031 |
| + 7,5 | — 7,5 | 0,391 | — 0,600 | 0,469 |
| 18 | 0 | 0,939 | 0,000 | 0,939 |
| 24 | 10 | 1,252 | 0,800 | 1,148 |
| 25,5 | 12,5 | 1,331 | 1,000 | 1,201 |
| 7 | 4 | 0,365 | 0,320 | 0,323 |
| $E_3$ | $J_3$ | $E_3$ | $J_3$ | $Ec_3$ |
| 3,0 | — 3,0 | 0,156 | — 0,240 | 0,187 |
| 1,8 | — 5,2 | 0,094 | — 0,416 | 0,148 |
| 3,8 | — 3,8 | 0,198 | — 0,304 | 0,237 |
| 16 | 0 | 0,835 | 0,000 | 0,835 |
| 21 | 6 | 1,096 | 0,480 | 1,033 |
| 13,5 | 3,3 | 0,704 | 0,264 | 0,670 |
| 5,6 | 0 | 0,292 | 0,000 | 0,292 |

1) Vergl. meine Oszill. Unters. II. Z. f. Elektroch. 1909, 920. Bei der Kürze der folgenden Darstellung wird vorausgesetzt, daß der Leser mit der zitierten Arbeit vertraut ist.

einander verbunden ist. Endlich erlaubt uns diese Unsymmetrie (= Drehung der dynamischen Charakteristik), den Wert des Ohmschen Widerstandes vorauszuberechnen.

Diese Beziehungen eines Kondensators haben mit denjenigen einer elektrolytischen Elektrode rein formelle (mathematische), dagegen keine physikalische Aehnlichkeit. Die Polarisationskapazität ist keine Kapazität im physikalischen Sinne des Wortes. Sie verdankt also die Form ihrer Charakteristik nicht irgendwelchen dielektrischen Eigenschaften des Elektrolyten. Um diese Form zu deuten, genügen vollkommen die Daten der bei Stromdurchgang entstehenden elektrolytischen Polarisation. Wenngleich auch diese Polarisation der Strommenge nicht proportional ist, wie dies bei einem dielektrisch wirkenden Kondensator der Fall ist, so führt doch die Beziehung einer Aenderung der Polarisation mit der Strommenge $\left(C_2 = \frac{dQ}{dE}\right)$, insofern es sich um einen Fall handelt, wo die Wechselstromelektrolyse keine stoffliche Zersetzung (= keine einseitig verlaufenden Vorgänge) liefert, und wo die gesamte aktive, durch den Stromstoß gebildete Stoffmenge des Elektrodenvolums in der Zeit der Stromstoßdauer ihre Konzentration nicht ändert[1]), zu einer dynamischen Charakteristik, die symmetrisch zu der $E$-Achse verläuft.

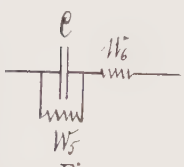


Fig. 13.

Befindet sich nämlich ein, eine elektrolytische Zelle, die dem obigen Falle angehört, passierender sinusförmiger Stromstoß auf dem Wege, seine Richtung zu ändern, so muß dabei die EMK der Polarisation ihr Maximum haben, denn die aktiven, die Polarisation bewirkenden Stoffe befinden sich jetzt in maximaler Konzentration in der Elektrode. Dies wird offenbar auch dann eintreten müssen, wenn die $\frac{dQ}{dE}$-Werte für beide Stromrichtungen verschieden groß sind, d. h. wenn nach den obigen Auseinandersetzungen die Elektrodenvolumina anodisch und kathodisch verschieden sind. Die Analogie zwischen einer elektrolytischen Elektrode und einem Kondensator, fängt jedoch an, mehr und mehr zu versagen, wenn wir zu den konkreten Fällen übergehen, wo die aktive Konzentration des Elektrodenvolums die unmittelbar nach dem Stromdurchgang gegeben ist, irgendwelche chemischen Reaktionen eingeht und sich auf diese Art freiwillig verkleinert. Es ist, als ob wir hier einen Kondensator besäßen, bei welchem nicht die ganze durchgeschickte Strommenge zu seiner Aufladung verbraucht wird, sondern als ob ein beträchtlicher Teil des Stromes durch den Kondensator wie durch einen Leiter erster Klasse durchfließt. Wir werden diesem Bilde durch die Vorstellung eines Kondensators mit einem parallel zu ihm geschalteten variablen Ohmschen Widerstand am meisten gerecht. Die Charakteristik der elektrolytischen Elektrode muß nun unsymmetrisch gegen die $E$-Achse erscheinen und aus dieser Drehung wird man diejenige aktive Stoffmenge, die irgendwelche Reaktionen eingeht, berechnen können. Fig. 13 stellt nun die Elektrode dar vom Gesichtspunkte eines Systems, in welchem sich ein Kondensator befindet. Somit kann derjenige Teil der Ladung des Elektrodenvolums, der in unverändertem Zustande, d. h. in einem Zustande unmittelbar nach dem Stromdurchgang als ein Kondensator ($C$) aufgefaßt werden; der eine chemische Reaktion eingehende Teil des Gesamtstromes als ein zu $C$ parallel geschalteter Ohmscher Widerstand $W_5$ und schließlich eine an der Elektrode befindliche Schicht, die einen Uebergangswiderstand bildet als ein mit $C$ hintereinander geschalteter Ohmscher Widerstand $W_6$ aufgefaßt werden. Diese Vorstellung von der elektrolytischen Elektrode, die ich schon früher aufgestellt habe, diente seinerzeit (l. c.) zur Deutung der dynamischen Charakteristik einer Zelle

$$Cu \mid KCN \mid Cu,$$

in welcher bekanntlich nach Le Blanc und Schick die Kupferelektroden bei Wechselstrom eine mit dem Steigen der Frequenz des Wechselstromes abnehmende Auflösung aufweisen. Ist nämlich bei kleiner Frequenz, wo ceteris paribus die Strommenge jedes anodischen Stromstoßes groß ist, die Kupferauflösung groß, dann ist $W_5$ klein, und der scheinbare Widerstand von $C$ bei Wechselstrom groß, d. h. nur ein kleiner Teil der Strommenge ruft eine hohe Spannung des Kondensators hervor und die Kapazität ist klein. Löst sich Kupfer 100 % auf, dann ist die Kapazität von $C$ gleich Null und der scheinbare Widerstand des gedachten Kondensators unendlich groß[1]). Der Wechselstrom könnte also bei dieser Bedingung durch den gedachten Kondensator nicht hindurchfließen, wenn wir uns den Kondensator nicht parallel mit einem Ohmschen Widerstand verbunden gedacht hätten.

1) Es wird da mit anderen Worten an einen Fall gedacht, wo die Geschwindigkeiten aller möglichen Reaktionen der Stoffe, die im Elektrodenvolum unmittelbar nach dem Durchgang des Stromes vom Elektrolyten zur Elektrode oder von der Elektrode zum Elektrolyten gebildet werden, äußerst gering sind. Nur in einem solchen Falle, der übrigens nicht realisierbar ist, würde die gesamte, von einem Stromstoß gebildete Ladung, auf den entgegengesetzten Stromstoß, ohne Aenderung ihrer Größe warten: Die Eigenschaften einer solchen gedachten Elektrode bei Wechselstrom nähern sich am meisten den Eigenschaften eines dielektrisch wirkenden Kondensators, und diese Vorstellung ist somit sehr zweckmäßig.

1) Vergl. Oszill. Unters. II, l. c., Fig. 584, S. 928.

Man sieht aus diesem Beispiel, daß man, wenn man sich eine elektrolytische Zelle als einen Kondensator vorstellen will, gezwungen ist, einen zu diesem Kondensator geschalteten Ohmschen Widerstand anzunehmen.

Was nun in diesen Vorstellungen die Lehre von der chemischen Polarisation der umkehrbaren Elektrode hineinbringt, ist hauptsächlich die Möglichkeit, jede Elektrode so zu betrachten, wie die Kupfercyankaliumelektrode. Ganz analog der chemischen Bildung des komplexen Kupfercyanions nach der anodischen Bildung des Kupferions, kann bei einer $Cu \mid Cu\,SO_4 + H_2SO_4$-Elektrode von einer chemischen Bildung des Kupferions aus der hohen vom Strom gebildeten Sauerstoffkonzentration des Elektrodenvolums und aus dem metallischen Kupfer bei Gegenwart von $H^{\cdot}$-Ionen des Elektrolyten gesprochen werden. Wie kommt es nun, daß die $Cu$-$KCN$-Elektrode bei Wechselstrom eine mit der Frequenz abnehmende Auflösung aufweist, während dies die $Cu \mid Cu\,SO_4 + H_2\,SO_4$-Elektrode bei den entsprechenden Frequenzen nicht tut? Dies kann offenbar nur so vor sich gehen, daß der negative Stromstoß das Kupfercyanion nicht zu metallischem Kupfer zu reduzieren vermag, dagegen das Kupferion kathodisch niedergeschlagen werden kann. Ist nun bei niedrigen Frequenzen ceteris paribus die Strommenge jedes anodischen Stromstoßes groß, dann ist die zu Kupfercyanion umgesetzte Kupfermenge groß, dagegen die in Form von reduktionsfähigem Stoff zu Ende des Stromstoßes vorhandene Ladung klein und die in Lösung gebliebene aufgelöste Kupfermenge ist größer als bei hohen Frequenzen. Es ist aber zu beachten, daß die dynamische Charakteristik des anodischen Stromstoßes zum Teil davon unabhängig ist, was beim nächsten (= zukünftigen) kathodischen Stromstoß geschehen wird, d. h. ob die Reaktionsprodukte des anodischen Stromstoßes beim kathodischen Stromstoß reduziert werden oder nicht. Somit wird man dieselben Gesetzmäßigkeiten bei einer umkehrbaren Elektrode mit stark ausgeprägter chemischer Polarisation finden müssen, wie bei einer nicht umkehrbaren Elektrode, die bei Wechselstrom eine Auflösung oder irgendeinen anderen einseitig verlaufenden Vorgang aufweist. Dazu ist noch zu bemerken, daß das, was für die Erhöhung des Wechselstromes gilt, auch für die Verkleinerung der Stromdichte gelten muß. In beiden Fällen handelt es sich um Verkleinerung der Strommenge jedes einzelnen Stromstoßes.

Nach diesen physikalischen Auseinandersetzungen soll nun noch der mathematische Beweis geliefert werden, daß die chemische Polarisation bei der umkehrbaren Elektrode solche Verhältnisse hervorruft, die dem Verhalten der nicht umkehrbaren Elektroden bei Wechselstrom ähnlich sind.

Denken wir uns wie oben eine Zelle, bestehend aus einer Untersuchungs-, Hilfs- und einer Vergleichselektrode, durch einen sinusförmigen Wechselstrom behandelt. Die Vergleichselektrode, die sich außerhalb des Wechselstromkreises befindet, nehme die Spannung der Untersuchungselektrode auf, für die gilt

$$E = \frac{RT}{neF} \ln k_1 c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

wo $k_1$ eine Konstante und $c$ die von der Stromstärke und von der Zeit abhängige elektromotorisch aktive Konzentration des Elektrodenvolums der Untersuchungselektrode ist. $c$ soll etwa eine beim anodischen Stromstoß wachsende Sauerstoffkonzentration der hypothetischen Metallsauerstofflegierung darstellen. Für den idealen Fall (Grenzfall), wo $c$ keine chemische und physikalische (= Diffusion) Reaktionen eingeht, ist $dc = k\,i_{(t)}\,dt$. Bei $i_{(t)} = i_0 \sin \omega t$, wo $i_0$ die maximale Stromamplitude und $\omega$ die Wechselzahl in $2\pi$-Sekunden ist, gilt die Beziehung

$$c = k\,i_0 \int \sin \omega t\, dt + C_1,$$

wo $C_1$ die Integrationskonstante ist.

Es folgt:

$$c = C_1 - \frac{k\,i_0}{\omega} \cos \omega t \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

und

$$E = \frac{RT}{neF} \ln \left\{ C_1 \cdot k_1 - \frac{k_1\,k\,i_0}{\omega} \cos \omega t \right\} \quad (43)$$

Hier wie im folgenden Falle wird der Ohmsche Widerstand des Wechselstromkreises, in welchem sich die elektrolytische Zelle befindet, so groß gedacht, daß die nicht sinusförmige Welle der Zellenspannung die gut ausgesprochene Sinuswelle der Stromstärke nicht deformieren kann. Vergleicht man nun die Gleichung

$$i_{(t)} = i_0 \sin \omega t$$

mit der obigen Gleichung (43), so ist folgendes zu entnehmen: Ist $\sin \omega t = 0$, dann ist $i_{(t)} = 0$ und $\cos \omega t = \pm 1$. Daraus folgt, daß dabei die elektromotorisch aktive Konzentration des Elektrodenvolums nur ihren minimalen oder maximalen Wert haben kann, und die dynamische Charakteristik muß symmetrisch zu der $E$-Achse verlaufen.

Wir wollen nun zu der chemischen Polarisation einer umkehrbaren Elektrode übergehen.

Geht die aktive Konzentration des Elektrodenvolums eine chemische Reaktion erster Ordnung ein, dann gilt die Gleichung

$$C = e^{-k_0 t} \left\{ C_1 + \int e^{k_0 t}\, k\, i_{(t)}\, dt \right\}$$

Wir finden für $i_{(t)} = i_0 \sin \omega t$:

$$C = e^{-k_0 t} \left\{ \frac{k\,i_0\,e^{k_0 t}}{k_0^2 + \omega^2} (k_0 \sin \omega t - \omega \cos \omega t) + C_1 \right\}$$

$$= \frac{k\,i_0\,k_0}{k_0^2 + \omega^2} \sin \omega t \quad (44)$$

$$- \frac{k\,i_0\,\omega}{k_0^2 + \omega^2} \cos \omega t + C_1\,e^{-k_0 t}$$

Und

$$E = \frac{RT}{neF} \ln \left\{ \frac{k_1 k i_0 k_0}{k_0^2 + \omega^2} \sin \omega t - \frac{k_1 k i_0 \omega}{k_0^2 + \omega^2} \cos \omega t + C_1 k_1 e^{-k_0 t} \right\} \quad (45)$$

In Worten: Einige Zeit nach dem Stromschluß des Wechselstromes wird das Glied $C_1 k_1 e^{-k_0 t}$ äußerst klein werden, und nun verläuft die Spannung mit einer Phasenverschiebung gegen den Strom, die aber kleiner als 90 $^0$ ist. Die dynamische Charakteristik ist gegen die $E$-Achse gedreht. Diese Drehung ist desto kleiner, d. h. die Phasenverschiebung der Spannung gegen die Stromstärke nähert sich desto mehr dem Werte = 90 $^0$, je kleiner der Wert $\frac{k_1 k i_0 k_0}{k_0^2 + \omega^2}$ ist.

Die Oszillogramme, die den früher ausgeführten Versuchen über das Verhalten der *Cu* | *KCN* | *Cu*-Zelle bei Wechselstrom entsprechen, liefern eine schöne Uebersicht über das Wachsen der Phasenverschiebung mit der Frequenz ($\omega$), während die hier vorliegenden Versuche uns über dieses Wachsen der Phasendifferenz mit der Verkleinerung der effektiven Stromdichte, die $i_0$ proportional ist, orientieren. Aus obiger Gleichung läßt sich leicht der Wert der Polarisationskapazität berechnen.

Was besagt nun die Erfahrung? Vergleicht man die Differenz des Spannungsmaximums und des Spannungsminimums bei der Kurve *I* mit der entsprechenden Differenz bei der Kurve *II*, wobei der ersten Kurve eine maximale Stromdichte von 1,2 Amp. pro 8 qcm Bleielektrode und der zweiten 2,3 Amp. pro 12 qcm Kupferelektrode entspricht (Fig. 3), so fällt es zuerst auf, daß diese Spannungsdifferenzen zwei verschiedenen Größenordnungen angehören. Will man also die Spannungsdifferenz der Kurve *I* als Konzentrationspolarisation auffassen, so ist schon wegen der Verschiedenheit der Größenordnung der Spannungsdifferenz dieselbe Deutung bei der Kurve *II* unzulässig: Es muß hier vielmehr nach solchen Kräften gesucht werden, deren Wirkungen mehrere Male diejenige der Konzentrationspolarisation übertreffen. Es genügen schon somit diese zwei Kurven, um von chemischer Polarisation bei umkehrbaren Elektroden sprechen zu dürfen.

Alle beschriebenen dynamischen Charakteristiken zeigen mehr oder weniger gut ausgesprochene Unsymmetrie gegen die $E$-Achse. Will man diese Kurven sich so vorstellen, daß ihnen eine symmetrische Kondensatorcharakteristik zugrunde liegt, dann wird man nach obigen diese Drehung entweder durch einen Serienwiderstand oder durch einen zum gedachten Kondensator parallel geschalteten Widerstand erklären müssen. Handelt es sich nun um einen Serienwiderstand oder um einen parallelen Widerstand? In zwei Fällen hätten wir Anlaß, einen Serienwiderstand anzunehmen: Erstens, kann die hier benutzte Messungsmethode als Spezialfall der Fuchsschen Methode der Spannungsmessung angesehen werden; und die letztere ist nach Habers Messungen nicht ganz korrekt, d. h. dieses Verfahren ergibt die Elektrodenspannung, vermehrt um eine Spannung, die dem Ohmschen Widerstand des Elektrolyten zukommt. In unserem Falle wird sich dieser methodologische Fehler in Form einer Drehung der Charakteristiken, der ein Serienwiderstand zugrunde liegt, äußern. Denkt man sich nun die Drehungen der Kupfer- bezw. Nickelcharakteristiken nur durch Serienwiderstände verursacht, so findet man für diese Serienwiderstände folgende Werte:

Bei Kupferversuchen:

Kurve *II* — 0,21 Ohm,
„ *IV* — 0,25 „

Bei Nickelversuchen:

Kurve *I* — 0,32 Ohm,
„ *II* — 0,25 „
„ *III* — 0,55 „
„ *IV* — 1,00 „

Vergleicht man diese Werte mit dem Serienwiderstand unserer Vergleichscharakteristik (Charakteristik der Bleielektrode), der sich aus der Kurve *I* zu 0,014 Ohm berechnet, so sieht man, daß diese Drehungen so groß sind, daß sie sich nicht durch einen methodologischen Serienwiderstand erklären lassen.

Die Bleicharakteristik zeigt weiter, daß die hier angewandte Untersuchungsmethode als sehr zuverlässig betrachtet werden darf: Selbst wenn man die gesamte Drehung des Bleicharakteristik einem methodologischen Fehler zuschreiben will, ergibt sich dafür nur ein Serienwiderstand = 0,014 Ohm.

Man könnte zweitens die Drehung der Charakteristik als durch Serienwiderstände verursacht denken, die etwa schlecht leitenden an der Elektrodenoberfläche befindlichen Gas- bezw. Oxydschichten zukommen. Dann würde man aber erwarten, daß diese Serienwiderstände mit der Stromdichte fallen werden, was nicht der Fall ist; bei den Kupferversuchen, sowie bei den Nickelversuchen gehört der kleinsten Stromdichte (Kurve *IV*) der größte Wert des Serienwiderstandes an. Dazu ist noch zu bemerken, daß, falls die Drehung der Charakteristiken lediglich durch Serienwiderstände hervorgerufen gedacht wird, man zwischen der Stromdichte und der Größe des Serienwiderstandes keine Gesetzmäßigkeit findet, was am besten aus der Betrachtung der Serienwiderstände der Nickelversuche hervorgeht: Kurve *I* besitzt einen

Serienwiderstand, der größer als derjenige der Kurve *II* ist, aber der Serienwiderstand der Kurve *II* ist kleiner als derjenige der Kurve *III*.

Will man dagegen die Drehung der Charakteristiken durch parallele Widerstände sich vorstellen, die denjenigen Stromteil repräsentieren, der für die aktive Konzentration des Elektrodenvolums verloren gegangen ist, d. h. diejenige Stoffmenge des Elektrodenvolums, die eine chemische Umsetzung erlitten hat, so bekommt man eine gesetzmäßige Vergrößerung dieses parallelen Widerstandes mit dem Sinken der Stromdichte, was die Vorstellung vom parallelen Widerstand voraussieht. Die parallelen Widerstände sind:

Bei den Kupferversuchen:
Kurve *II* — 0,38 Ohm,
„ *IV* — 0,50 „
Bei den Nickelversuchen:
Kurve *I* — 0,52 Ohm,
„ *II* — 1,25 „
„ *III* — 1,88 „
„ *IV* — 8,8 Ohm.

Folgendes verdient nun besonderes Interesse: Die Kupferversuche sind unter solchen Bedingungen ausgeführt worden, daß die Kupferelektrode bei der Wechselstromelektrolyse weder zu- noch abgenommen hat. Auch Gasentwicklung konnte dabei nicht wahrgenommen werden. Im Gegensatz dazu zeigte die Nickelelektrode mit der effektiven Stromdichte des Wechselstromes abnehmende Gewichtsverluste, sowie Gasentwicklung (= einseitig verlaufende Vorgänge), weil, wie schon bemerkt worden ist, die endgültigen Produkte des anodischen Stromstoßes (Nickelionen) kathodisch nicht reduziert werden. Und dennoch weisen die ersten sowie die zweiten charakteristischen Kurven Drehungen gegen die *E*-Achse auf, die als durch parallele Widerstände hervorgerufen, anerkannt werden müssen. Letztere wachsen bei der Kupferelektrode wie bei der Nickelelektrode mit abnehmender effektiver Stromdichte. Geht man also von der Annahme aus, daß nur ein Teil des Stromes, der eine umkehrbare Elektrode passiert, für ihre Polarisation verantwortlich gemacht werden kann (= chemische Polarisation), so führt die mathematische Verfolgung dieser Vorstellung zu einer solchen Drehung der dynamischen Charakteristik der umkehrbaren Elektrode, die sich experimentell bestätigt hat. Somit können die hohen, bei der umkehrbaren Elektrode auftretenden Polarisationen und die sich daraus ergebenden Unsymmetrien der dynamischen Charakteristiken als aufgeklärt betrachtet werden.

Was die Drehung in den hier vorliegenden Charakteristiken der Elektrode $Pt \mid H_2SO_4$ betrifft, so muß man nach der Analogie schließen, daß selbst die $Pt \mid H_2SO_4$-Elektrode chemische Polarisation besitzt. Dies klingt zwar paradox, bedenkt man aber, daß diese Elektrode bei Wechselstrom zerstäubt, das Platin bei Wechselstrom sich auflöst und anderes, so wird diese Drehung begreiflich.

Es muß noch hier bemerkt werden, daß die Oszillogramme der $Pt \mid H_2SO_4$-Elektrode sich insofern von den übrigen hier vorliegenden Oszillogrammen unterscheiden, als die maximalen Spannungswerte mit dem maximalen Stromwerte nicht zusammenfallen.

Die Ventilwirkung. Die rechts von den charakteristischen Kurven angegebenen, zu den *I*-Achsen parallelen geraden Linien geben die Mittelwerte zwischen der maximalen und der minimalen Spannung der Elektrode bei den betreffenden Versuchen wieder. Man sieht, daß bei der Elektrode $Cu \mid CuSO_4 + H_2SO_4$ diese Mittellinien der Spannung sich mit dem Steigen der effektiven Stromdichte heben. Es ist, als ob mit dem Steigen der effektiven Stromdichte die Elektrode unedler wird. Die Mittellinie der Kurve *IV* unterscheidet sich von derjenigen der Kurve *II* um 0,037 Volt. Bei den Nickelversuchen merken wir ein analoges Steigen dieser Mittellinie bei Uebergang von der Charakteristik *IV* zu den Charakteristiken *III* und *II*. Die Charakteristik *I* jedoch nimmt eine Sonderstellung dazu ein, vielleicht wegen eines unstetigen Fallens des Wertes der Polarisationskapazität. Besonders stark ist diese Ventilwirkung bei der $Pt \mid H_2SO_4$-Elektrode ausgeprägt. Die Fig. 8 erlaubt am besten, das Steigen der Mittellinie mit der effektiven Stromdichte zu beobachten.

Die Frage, ob die Elektrode dieses Verhalten dem Elektrodenvolum oder einer Gasschicht, die als Uebergangswiderstand fungiert, verdankt, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden.

## Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Es wurde eine allgemeine Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit unter Zuhilfenahme des Begriffes des Elektrodenvolums aufgestellt.

2. Es wurde eine Methode gegeben, dieses Elektrodenvolum zu berechnen, was an einem Versuche durchgeführt worden ist.

3. Es wurden die dynamischen Charakteristiken von den Elektroden
$Pb \mid HNO_3 + PbNO_3$; $Cu \mid CuSO_4 + H_2SO_4$;
$Ni \mid NiSO_4 + H_2SO_4$; $Pt \mid H_2SO_4$
konstruiert.

4. Die letzteren sind rechnerisch-theoretisch und physikalisch interpretiert worden.